Lezioni di
Termodinamica avanzata

Parte I

I principi della Termodinamica

Questa Parte I è dedicata ai principi fondamentali della termodinamica: princio zero, primo e secondo (il terzo principio verrà considerato più avanti). Corrispondentemente, vengono introdotte le tre grandezze termodinamiche temperatura, energia interna ed entropia.

Si suppone che il lettore abbia già una conoscenza della termodinamica a livello del primo anno di Università. Questa Prima Parte presenta una revisione critica ed un'eventuale estensione di concetti in precedenza acquisiti, e fornisce la base concettuale fenomenologica su cui verrà costruita la trattazione assiomatica della Seconda Parte.

Capitolo 1

Concetti di base

In questo capitolo vogliamo definire l'oggetto di studio della termodinamica, chiarendo il concetto di *sistema termodinamico* e facendo una classificazione generale dei sistemi termodinamici.

Metteremo in luce anche le principali differenze tra meccanica e termodinamica, in termini di sistemi fisici considerati, metodi di approccio e grandezze utilizzate.

1.1 Sistemi e fenomeni termodinamici

La prima domanda a cui dobbiamo rispondere è: quali sono i sistemi fisici ed i fenomeni che formano l'oggetto di studio della termodinamica?

Storicamente, la termodinamica è nata, nella prima metà dell'800, per fornire un quadro concettuale ai processi legati alla produzione di lavoro meccanico mediante sfruttamento di opportune fonti di calore; da qui il nome stesso "termo-dinamica". In tale ambito, il sistema termodinamico è generalmente il fluido che, all'interno del motore termico, subisce una serie di trasformazioni cicliche, a seguito delle quali avviene la trasformazione parziale di calore in lavoro.

Successivamente, l'applicazione dei principi e dei metodi della termodinamica si è estesa a numerosi altri sistemi e fenomeni: reazioni chimiche, trasformazioni di fase, fenomeni di diffusione della materia, processi di magnetizzazione e di polarizzazione elettrica, etc.

Tutti questi fenomeni non possono essere descritti, almeno dal punto di vista macroscopico, in termini puramente meccanici. Nuove grandezze (temperatura, energia interna, calore, entropia ...) devono essere introdotte, e nuovi principi devono essere formulati (i principi della termodinamica).

Nella seconda metà dell'800 si rafforzano progressivamente le evidenze a favore della costituzione atomica della materia. Corrispondentemente si sviluppano i tentativi di interpretazione dei fenomeni termodinamici in termini meccanicistici, cioè a partire dalla struttura atomica della materia e dalle interazioni tra atomi. L'approccio microscopico, iniziato con il caso particolare del modello cinetico dei gas ideali, culmina con l'impostazione generale della termodinamica statistica.

La conoscenza della struttura atomica della materia consente di dare una risposta alla domanda che ci siamo posti all'inizio; cos'è un sistema termodinamico?

La termodinamica si occupa della descrizione di sistemi composti da un numero estremamente grande di atomi o molecole. È proprio la presenza di un enorme numero di costituenti elementari che fa nascere alcune proprietà che non sono suscettibili di una descrizione puramente meccanica a livello macroscopico (tipicamente le proprietà termiche, che richiedono l'introduzione di una grandezza non meccanica, la temperatura).

La termodinamica statistica ha messo in evidenza come le proprietà termodinamiche siano l'effetto mediato del comportamento meccanico di un grande numero di costituenti elementari. Quanto più grande è il numero di costituenti elementari, tanto più ridotte sono le fluttuazioni di alcune grandezze rispetto ai loro valori medi. Quando le fluttuazioni sono sufficientemente ridotte, il com-

portamento medio microscopico può essere convenientemente descritto in termini di termodinamica macroscopica.

Esempio 1: Consideriamo una molecola di azoto N_2 facente parte della massa d'aria di una stanza. La molecola urta in continuazione le altre molecole d'aria presenti nella stanza; di conseguenza, la sua energia cinetica cambia in continuazione. L'energia istantanea della molecola ha un valore ben definito, ma grandi sono le fluttuazioni che si verificano ad ogni urto rispetto al valore medio. Non ha alcun senso parlare di descrizione termodinamica di una molecola. Non ha quindi senso, ad esempio, parlare di temperatura di una singola molecola. Una molecola non è un sistema termodinamico.

Esempio 2: Consideriamo ora un blocchetto di rame immerso nell'aria della stessa stanza. Anche il blocchetto di rame scambierà continuamente energia con l'aria, a seguito degli urti delle molecole. Tuttavia, a causa del grande numero di atomi di rame presenti nel blocchetto, le fluttuazioni rispetto al valore medio dell'energia sono estremamente piccole, al punto da essere trascurabili. Si può quindi fare una descrizione termodinamica del blocchetto, cui si può attribuire un valore definito di energia interna e di temperatura. Il blocchetto di rame è un sistema termodinamico.

La descrizione termodinamica è tanto più significativa quanto più grande è il numero di atomi che costituiscono il sistema. Non esiste un confine netto tra sistemi termodinamici e sistemi non descrivibili termodinamicamente. La termodinamica statistica consente di studiare quantitativamente l'entità delle fluttuazioni in funzione del numero di atomi. Possiamo comunque sicuramente considerare come sistemi termodinamici i sistemi costituiti da un numero di atomi dell'ordine del numero di Avogadro, cioè $\sim 10^{23}$.

Classificazioni dei sistemi termodinamici

Un sistema termodinamico può interagire con altri sistemi (globalmente individuati come *ambiente*) scambiando materia ed energia.
In relazione a queste proprietà, i sistemi termodinamici vengono classificati in tre grandi categorie:

a) I sistemi *isolati* non scambiano né energia né materia con l'ambiente circostante.
Un gas racchiuso in un recipiente impermeabile, a pareti rigide e termicamente isolanti (ad esempio un vaso Dewar) è un esempio di sistema isolato.
b) I sistemi *chiusi* possono scambiare energia ma non materia con l'ambiente circostante.
Un gas racchiuso in un cilindro metallico impermeabile dotato di pistone scorrevole è un esempio di sistema chiuso ma non isolato.
c) I sistemi *aperti* possono scambiare energia e materia con l'ambiente circostante.
Un reattore chimico a flusso o una cellula biologica sono esempi di sistemi aperti.

Un'ulteriore distinzione riguarda l'omogeneità dei sistemi. Un sistema a uno o più componenti può essere

a) *omogeneo*, se costituito da una sola fase (ad esempio l'aria contenuta in una stanza oppure un blocchetto di rame),
b) *disomogeneo*, se costituito da più fasi (ad esempio un liquido in presenza del suo vapore oppure un blocchetto di ghiaccio in equilibrio con acqua a zero gradi Celsius).

Nel resto di questo capitolo cercheremo di meglio definire i sistemi termodinamici e le loro proprietà prettamente termodinamiche analizzando in dettaglio alcune differenze particolarmente rilevanti tra la descrizione termodinamica e la descrizione meccanica macroscopica.

1.2 Stato termodinamico e coordinate termodinamiche

Un primo passo per comprendere le peculiarità della termodinamica consiste nello studiare la differenza tra stato meccanico e stato termodinamico, e tra coordinate puramente meccaniche e

coordinate termodinamiche. Ci limiteremo qui a considerare la meccanica classica; le differenze tra meccanica classica e meccanica quantistica sono irrilevanti per la presente discussione.
Come abbiamo già osservato, ci interessa focalizzare l'attenzione su sistemi costituiti da un elevato numero di atomi (dell'ordine del numero di Avogadro).

1.2.1 Descrizione meccanica e sua insufficienza

In meccanica classica lo stato dinamico macroscopico di un sistema costituito da molti atomi è descritto in termini di un numero limitato di parametri.

Esempio 1a: Lo stato dinamico di un corpo rigido è individuato dalla posizione del centro di massa $\vec{r}_{\rm cm}$, dai tre angoli di Eulero α, β, γ che individuano l'orientazione del corpo nello spazio, dalla velocità del centro di massa $\vec{v}_{\rm cm}$ nonchè dal vettore velocità angolare passante per il centro di massa $\vec{\omega}$; in totale 12 grandezze scalari. Il volume V del corpo rigido è costante.

Esempio 2a: Consideriamo un gas omogeneo contenuto in un recipiente metallico rigido. Lo stato dinamico macroscopico è individuato da posizione e velocità del centro di massa, dall'orientazione nello spazio del recipiente nonché da un eventuale vettore velocità angolare. Il volume del gas è costante.

Si constata sperimentalmente che la descrizione macroscopica puramente meccanica non è sempre sufficiente a descrivere la realtà. Esistono fenomeni che non possono essere interpretati utilizzando solamente le coordinate che individuano lo stato dinamico del sistema.

Esempio 1b: Consideriamo un corpo solido, ad esempio un blocchetto metallico. In alcuni casi il solido può essere considerato come un corpo rigido, e venire descritto come nell'Esempio 1a. In altre situazioni, tuttavia (per esempio se lo poniamo in contatto con una sorgente di calore), possiamo verificare che il solido non si comporta come un corpo rigido, e subisce modificazioni che non sono descrivibili dalle coordinate di stato dinamico viste sopra. Le modificazioni possono essere descritte se teniamo conto anche delle variazioni di volume V.

Esempio 2b: Consideriamo ancora il gas contenuto nel recipiente metallico rigido (V costante), e sfreghiamo a lungo le pareti esterne del recipiente. Nonostante posizione e velocità del centro di massa non siano cambiate, e non si verifichi rotazione macroscopica rispetto al centro di massa, lo stato del sistema in qualche modo cambia. Questo cambiamento sfugge alle coordinate dinamiche di stato, ma può essere descritto se si tiene conto delle variazioni di pressione p del gas.

Le proprietà che abbiamo descritto negli ultimi esempi si possono collegare alla struttura microscopica atomica dei sistemi. In linea di principio si potrebbe quindi pensare di utilizzare una descrizione di tipo puramente meccanico, basata sullo stato dinamico di ogni singolo costituente microscopico. Una tale descrizione, visto l'alto numero di costituenti microscopici (dell'ordine di $\sim 10^{23}$) è però di fatto impossibile, e sarebbe comunque priva di utilità pratica.

Esempio: In un centimetro cubo di aria a T=300 K, p=1 bar ci sono $\sim 2.7 \times 10^{19}$ molecole, con velocità media $\langle v \rangle \simeq 500$ m s^{-1} e cammino libero medio $\lambda \simeq 10^{-7}$ m; ogni molecola subisce circa 5×10^9 collisioni al secondo.

1.2.2 Descrizione termodinamica

La termodinamica si occupa specificamente dei fenomeni che dipendono dall'elevato numero di costituenti elementari di un sistema e non sono descrivibili in termini di coordinate meccaniche macroscopiche.
Il moto del centro di massa del sistema non ha rilevanza per la descrizione termodinamica. Per studiare il comportamento termodinamico di un sistema, ci si pone sempre nel sistema di riferimento solidale con il centro di massa. Anche il moto dell'intero sistema rispetto al centro di massa, come la rotazione rigida, non ha rilevanza termodinamica.

Lo stato termodinamico di un sistema è individuato dal valore di un numero limitato di grandezze, dette coordinate termodinamiche. I sistemi più semplici possono venire descritti per mezzo di due

coordinate indipendenti; ad esempio, lo stato termodinamico di una sostanza semplice può essere individuato dai valori di pressione p e volume V.
La scelta delle coordinate termodinamiche che descrivono lo stato di un sistema non è univoca; scelte diverse possono meglio adattarsi a problemi diversi per lo stesso sistema. Scelte diverse possono anche dar luogo ad impostazioni diverse della termodinamica (Sezione 1.4).
È utile classificare le coordinate termodinamiche in due famiglie:

1. *coordinate estensive*, il cui valore dipende dalle dimensioni del sistema (esempio tipico è il volume); più precisamente, il valore delle coordinate estensive è proporzionale alla massa del sistema.
2. *coordinate intensive*, il cui valore non dipende dalle dimensioni del sistema (ad esempio la pressione).

Se un sistema viene diviso in due parti uguali, i valori delle coordinate estensive di ciascuna parte valgono la metà rispetto al sistema intero, mentre i valori delle coordinate intensive delle due parti sono uguali ai valori del sistema intero. Le coordinate estensive ed intensive possono venire raggruppate a coppie di *coordinate coniugate*.

Esempio: Per un gas, sono coniugati volume V e pressione p; per una molla elastica sono coniugate lunghezza ℓ e tensione τ; per un magnete sono coniugati la magnetizzazione M e il campo magnetico $\mathcal{H}$.

Nota: Un insieme di sole coordinate *intensive* non è sufficiente per descrivere lo stato termodinamico di un sistema, in quanto non contiene l'informazione circa le dimensioni del sistema.

1.2.3 Connessione micro-macro

Le coordinate termodinamiche di un sistema dipendono dalla struttura microscopica a livello atomico e subatomico. Come abbiamo già osservato, a causa dell'elevato numero di atomi non è possibile stabilire un collegamento quantitativo basato sulla conoscenza dello stato dinamico di ogni atomo e sulle forze di interazione tra atomi.
Tuttavia, è proprio grazie all'elevato numero di componenti microscopici ($\simeq 10^{23}$) che è possibile ottenere un collegamento quantitativamente significativo tra struttura atomica della materia e descrizione termodinamica macroscopica, utilizzando un approccio di tipo statistico. Il comportamento microscopico viene cioè considerato come se fosse completamente casuale, anche se soggetto ad alcuni vincoli, quali ad esempio la conservazione dell'energia o del numero di particelle. Dato l'elevato numero di componenti elementari coinvolti, il valor medio di alcune grandezze è particolarmente stabile, e può essere collegato alle coordinate termodinamiche macroscopiche.

Il *modello cinetico dei gas ideali* consente di esprimere la pressione e la temperatura di un gas in funzione dell'energia cinetica media di traslazione delle molecole.
La *termodinamica statistica* rappresenta un approccio più generale, che per qualsiasi sistema consente di collegare le coordinate macroscopiche alla distribuzione in energia dei costituenti elementari del sistema.

Quanto più grande è il sistema, tanto più precisa è la sua descrizione e tanto meno significativi sono i dettagli trascurati limitando il numero delle coordinate (*limite termodinamico*).

Nota 1: Il modello cinetico dei gas ideali è caratterizzato dalla proporzionalità tra temperatura ed energia cinetica media, che rende le due grandezze equivalenti. L'equivalenza non può essere estesa ad altri sistemi.

Nota 2: Il termine "microscopico" viene qui usato convenzionalmente per indicare oggetti e fenomeni a scala atomica o molecolare. In altri contesti, microscopico si riferisce ad oggetti delle dimensioni del micro-metro, così come nanoscopico si riferisce ad oggetti delle dimensioni del nano-metro.

1.2.4 Energia

Nella descrizione *meccanica microscopica* le interazioni tra atomi sono descritte da forze di tipo conservativo. Vale pertanto la legge di conservazione dell'energia meccanica:

a) se il sistema è isolato: $\Delta E_k + \Delta E_p = 0$
b) se il sistema non è isolato: $\Delta E_k + \Delta E_p = W$

dove E_k, E_p rappresentano le energie totali cinetica e potenziale sommate sui componenti microscopici del sistema, W è il lavoro fatto sul sistema dall'ambiente circostante.
Va comunque notato che è generalmente molto difficile, se non impossibile, riuscire a tenere conto rigorosamente di tutte le forme di energia in gioco.

Passiamo ora a considerare la descrizione *meccanica macroscopica* di un sistema costituito da un grande numero di atomi. Le energie, cinetica e potenziale, si riferiscono ora all'intero sistema. A livello macroscopico non sono mai completamente eliminabili le forze dissipative. La legge di conservazione dell'energia meccanica è una legge limite, valida in assenza di attriti, per cui a rigore si ha sempre:

a) se il sistema è isolato: $\Delta E_k + \Delta E_p \neq 0$
b) se il sistema non è isolato: $\Delta E_k + \Delta E_p \neq W$

Nella descrizione *termodinamica macroscopica* i concetti di energia macroscopica di un sistema e di trasporto di energia vengono ampliati rispetto alla concezione puramente meccanica, in modo da poter postulare la *conservazione dell'energia* nei sistemi isolati per qualsiasi tipo di trasformazione, indipendentemente dalla presenza di forze non conservative (Primo Principio, Capitolo 3).

La conservazione dell'energia postulata in Termodinamica è comunque collegata al fatto che a livello microscopico tutte le forze di interazione fondamentale sono conservative.

1.3 Equilibrio e trasformazioni

1.3.1 Equilibrio meccanico

Per un sistema meccanico conservativo, le condizioni di *equilibrio meccanico* e della sua *stabilità* sono legate in generale alla forma della ipersuperficie $E_p(q_i)$ che rappresenta l'energia potenziale in funzione delle coordinate generalizzate q_i. Per semplicità, facciamo riferimento ad un sistema dipendente da una sola coordinata x (si pensi ad esempio alla rotaia di un impianto di montagne russe, dove x è la distanza lungo la proiezione sul piano orizzontale, ed $E_p = mgh$).
Si ha *equilibrio meccanico* nelle posizioni x dove si annulla la derivata dE_p/dx, per cui si annulla la forza. Se il corpo è anche in quiete, l' equilibrio è *statico*.
L'equilibrio è *stabile* nei punti di minimo, totale o locale, della funzione $E_p(x)$: uno spostamento dalla posizione di equilibrio stabile provoca lo sviluppo di una forza che tende a riportare il sistema all'equilibrio. Per i punti di minimo locale, si parla talora di equilibrio *metastabile*.
L'equilibrio è invece *instabile* nei punti di massimo o di flesso della funzione $E_p(x)$: uno spostamento dalla posizione di equilibrio instabile provoca lo sviluppo di una forza che allontana ulteriormente il sistema dall'equilibrio.

Se un sistema è *fuori equilibrio*, le equazioni del moto (Secondo Principio della dinamica) consentono comunque di descrivere il sistema dal punto di vista meccanico: esse costituiscono un *criterio deterministico di evoluzione*.

Ci sono molte evidenze sperimentali del fatto che, pur rimanendo in equilibrio meccanico, un sistema può subire trasformazioni di stato legate a variazioni delle sue coordinate termodinamiche. Ad esempio:

a) Un cilindro è diviso in due parti da un pistone scorrevole. Inizialmente il pistone è bloccato e le due parti contengono gas a pressioni diverse. Quando il pistone viene sbloccato, il sistema subisce una trasformazione verso uno stato in cui le pressioni sono uguali. Lo stato di equilibrio meccanico macroscopico non viene alterato.
b) Un blocchetto di metallo posto su una piastra riscaldante mantiene l'equilibrio meccanico rispetto alle forze esterne, ma subisce comunque una trasformazione di stato dovuta al flusso di calore.

c) Un volume d'acqua in cui viene versata una goccia d'inchiostro mantiene l'equilibrio meccanico, ma subisce una trasformazione di stato consistente nella diffusione dell'inchiostro (trasporto microscopico di materia).
d) Un sistema in cui avviene una reazione chimica può essere in equilibrio meccanico, e tuttavia la reazione chimica ne modifica lo stato.

1.3.2 Equilibrio termodinamico

Per *equilibrio termodinamico* si intende la contemporanea realizzazione di tre forme di equilibrio:

1. *Equilibrio meccanico*, cioè equilibrio rispetto alle forze in grado di modificare le coordinate termodinamiche.
   Due sistemi a contatto mediante una parete mobile sono in equilibrio meccanico se caratterizzati dallo stesso valore di pressione p.

2. *Equilibrio termico*, cioè equilibrio rispetto agli scambi di calore; il concetto di equilibrio termico verrà meglio specificato al Capitolo 2, in connessione con l'enunciato del cosiddetto Principio Zero della Termodinamica e con la definizione di temperatura.
   Due sistemi a contatto mediante una parete non isolante sono in equilibrio termico se caratterizzati dalla stessa temperatura.

3. *Equilibrio chimico*, cioè equilibrio rispetto alle reazioni chimiche ed al trasporto microscopico di materia.
   Introdurremo nella Parte II una nuova grandezza, il potenziale chimico μ, che svolge nei confronti dell'equilibrio chimico lo stesso ruolo svolto dalla pressione e dalla temperatura nei confronti, rispettivamente, dell'equilibrio meccanico e dell'equilibrio termico.
   Due sistemi a contatto mediante una parete permeabile allo scambio di materia sono in equilibrio chimico se sono caratterizzati dallo stesso potenziale chimico.

Affinché un sistema sia in equilibrio termodinamico, devono essere verificate tutte tre le forme di equilibrio (meccanico, termico, chimico) sia tra il sistema e l'ambiente circostante che tra le diverse parti del sistema.

Nota: Si faccia attenzione al significato di equilibrio meccanico in termodinamica. Una bombola di gas in caduta libera non è in equilibrio da un punto di vista puramente meccanico, mentre lo è dal punto di vista termodinamico, in quanto il movimento del centro di massa non è termodinamicamente rilevante. Se invece il gas è contenuto in un cilindro diviso in due parti da un pistone, e la pressione è diversa ai due lati del pistone, allora il sistema non è in equilibrio meccanico dal punto di vista termodinamico; lo squilibrio di pressione provocherà uno spostamento del pistone, con conseguente variazione dei volumi (coordinate termodinamiche) delle due parti del cilindro.

Si noti che anche in assenza di sollecitazioni esterne un sistema in equilibrio termodinamico è continuamente soggetto a fluttuazioni locali di pressione, temperatura, concentrazione dei diversi componenti. Tali fluttuazioni, che rappresentano rotture spontanee locali dell'equilibrio, vengono riassorbite spontaneamente da un sistema in equilibrio termodinamico. L'equilibrio termodinamico è necessariamente *equilibrio stabile*. Un sistema termodinamico non può esistere in condizioni di equilibrio instabile. Nella Parte II studieremo più in dettaglio le condizioni di stabilità dell'equilibrio termodinamico.

La termodinamica classica descrive solo sistemi in condizioni di equilibrio termodinamico; fuori equilibrio non sono generalmente definite tutte le coordinate termodinamiche, e non è quindi possibile descrivere lo stato del sistema. Non esiste quindi un *criterio di evoluzione* per i sistemi termodinamici simile a quello dei sistemi puramente meccanici, in grado di seguire deterministicamente passo-passo le coordinate di stato del sistema.

Un problema non banale è la definizione operativa di equilibrio termodinamico: come si fa dal punto di vista sperimentale a determinare se un sistema è oppure no in equilibrio termodinamico? Nel seguito torneremo più volte su questo problema.

1.3.3 Trasformazioni termodinamiche

Un sistema termodinamico subisce una trasformazione quando modifica il suo stato termodinamico; di conseguenza cambiano i valori delle coordinate termodinamiche. Indichiamo con i ed f gli stati di equilibrio iniziale e finale della trasformazione. Gli stati intermedi di una trasformazione sono di non equilibrio. Se la deviazione degli stati intermedi dall'equilibrio può essere trascurata, la trasformazione è detta *quasi-statica*. Una trasformazione quasi-statica può quindi essere considerata una successione di stati di equilibrio e venire rappresentata graficamente in un diagramma di stato.

Quando un sistema s subisce una trasformazione da uno stato iniziale i_s ad uno stato finale f_s, anche il suo ambiente a subisce generalmente una trasformazione da uno stato iniziale i_a ad uno stato finale f_a. In taluni casi può avvenire che $f_a = i_a$, cioè che l'ambiente non subisca modifiche a seguito della trasformazione del sistema.

1.3.4 Reversibilità e irreversibilità

Il concetto di reversibilità di una trasformazione gioca un ruolo fondamentale in termodinamica.
Si deve innanzitutto osservare che il significato di irreversibilità termodinamica non va confuso con il significato del linguaggio comune; in termodinamica reversibilità e irreversibilità sono definite in modo esplicito e rigoroso.
Anche restringendo l'attenzione al campo puramente scientifico, è bene notare che il termine "reversibilità" viene utilizzato con significati diversi in contesti diversi. Possiamo individuare almeno tre diverse accezioni del termine "reversibilità".

1) Una prima accezione di reversibilità riguarda la situazione di sistemi all'equilibrio (meccanico, termico, chimico), per i quali una variazione opportuna delle condizioni al contorno può modificare lo stato del sistema in un verso oppure nel verso opposto.

   Ad esempio, si dice reversibile una reazione chimica $A+B \rightleftharpoons C+D$ in cui si realizzi l'equilibrio tra reagenti A, B e prodotti di reazione C, D. L'equilibrio può essere spostato verso sinistra o verso destra modificando opportunamente uno dei parametri che ne definiscono le condizioni di equilibrio, per esempio la temperatura.
   Questo tipo di reversibilità è diverso dalla reversibilità termodinamica.

2) Una seconda accezione di reversibilità riguarda la dipendenza dal tempo delle leggi che descrivono l'andamento dei processi fisici. Un processo è detto reversibile se la legge che lo governa è invariante rispetto all'inversione del segno del tempo, cioè alla sostituzione di t con $-t$.

   I processi di interazione fondamentale sono reversibili in questo senso (con l'eccezione di alcuni processi di interazione nucleare debole).
   In particolare, sono reversibili i processi che si verificano a livello atomico in qualsiasi sistema termodinamico. Si usa spesso, a questo proposito, la locuzione "reversibilità microscopica". Anche la meccanica dei corpi celesti è, con ottima approssimazione, reversibile.

3) La reversibilità di una trasformazione termodinamica (l'accezione che qui ci interessa) è definita nel modo seguente. La trasformazione di un sistema s da uno stato iniziale i_s ad uno stato finale f_s è detta reversibile se è possibile riportare il sistema allo stato iniziale i_s ripristinando contemporaneamente lo stato iniziale i_a dell'ambiente.

Il Secondo Principio della Termodinamica (Cap. 4) sancisce l'irreversibilità di due ben definiti processi, e, come conseguenza dimostrabile, di tutti i fenomeni macroscopici.

Nei sistemi macroscopici anche la reversibilità puramente meccanica non è verificata, a causa delle inevitabili forze d'attrito, che dipendono dalla velocità e non sono quindi invarianti rispetto all'inversione del tempo. In termini generali, tutte le trasformazioni reali di sistemi macroscopici (soggetti a forze d'attrito, conduzione di calore, fenomeni di diffusione, etc.) sono irreversibili dal punto di vista termodinamico.

Consideriamo ad esempio una palla lasciata cadere e rimbalzare sul pavimento. Se ad un certo istante la velocità della palla viene cambiata di verso, la palla non ripercorre gli stati dinamici precedenti.
La connessione tra reversibilità microscopica e irreversibilità macroscopica rappresenta a tutt'oggi un problema di rilevante importanza scientifica ed epistemologica.

Nonostante non sia possibile eliminare completamente l'irreversibilità dei processi macroscopici reali, la termodinamica dell'equilibrio fa comunque largo uso delle *trasformazioni reversibili*, intese come trasformazioni limite.
Una trasformazione è reversibile se contemporaneamente:

- è quasi-statica,
- non è accompagnata da effetti dissipativi (attriti).

Il Secondo Principio della Termodinamica consente di stabilire dei *criteri di evoluzione* dei fenomeni naturali di validità generale. Per un sistema isolato, il criterio di evoluzione consiste nell'aumento della funzione di stato entropia. Per sistemi non isolati si sono sviluppati criteri di evoluzione equivalenti, che verranno trattati in dettaglio nella Parte II.
Tali criteri di evoluzione consentono di stabilire se un sistema può passare spontaneamente da uno stato di equilibrio iniziale i_s ad uno stato di equilibrio finale f_s. Al contrario della meccanica, la termodinamica classica non è in grado di descrivere l'evoluzione del sistema attraverso stati intermedi di non equilibrio.

È comunque il caso di ricordare fin d'ora che esiste anche anche una *termodinamica dei processi irreversibili*, in grado di descrivere con particolari tecniche sistemi non troppo lontani dall'equilibrio. Un'introduzione alla Termodinamica dei processi irreversibili verrà fatta nella Parte IV.

1.4 Classificazioni della termodinamica

A conclusione di questo capitolo introduttivo, può essere utile fare una classificazione schematica dei diversi tipi di fenomeni studiati dalla termodinamica e dei diversi approcci che sono stati finora sviluppati.

Termodinamica dell'equilibrio

La termodinamica ha raggiunto un elevato grado di approfondimento nella descrizione dei sistemi all'equilibrio. Esistono due diversi approcci alla termodinamica dell'equilibrio:

a) termodinamica macroscopica (talora anche chiamata termodinamica classica), che a sua volta può essere affrontata da diversi punti di vista:
   - approccio empirico, basato sui principi classici della termodinamica e sull'uso dei cicli (che verrà affrontato nella Parte I)
   - approccio assiomatico, basato sul principio variazionale di massima entropia (che verrà affrontato nella Parte II)

b) termodinamica statistica

Termodinamica del non equilibrio

Anche per i sistemi fuori equilibrio è possibile una descrizione termodinamica, seppure meno raffinata e potente della termodinamica dell'equilibrio. Anche in questo caso si possono usare due approcci:

a) descrizione macroscopica: termodinamica dei processi irreversibili stazionari, vicino all'equilibrio oppure lontano dall'equilibrio;
b) descrizione microscopica: cinetica fisica.

Capitolo 2

Principio zero: temperatura

La temperatura è una delle grandezze che caratterizzano il comportamento termodinamico di un sistema. Il concetto intuitivo di temperatura è presente nella cultura dell'antica Grecia, dove è legato alla descrizione fisiologica del corpo umano ad opera dei medici Ippocrate e Galeno.
La temperatura cessa di essere una proprietà valutata soggettivamente ed acquista le caratteristiche di una grandezza fisica misurabile oggettivamente agli inizi del 1600, con la costruzione del primo termometro ad opera di Galileo Galilei.
La definizione di temperatura è oggi basata sulle proprietà dell'equilibrio termico tra sistemi, che sono state proposte come assioma da parte del fisico inglese R. H. Fowler intorno al 1930. Poiché in quell'epoca il Primo e il Secondo Principio erano già ben consolidati, il nuovo assioma, che dal punto di vista logico li precede, è stato chiamato Principio Zero.

2.1 Equilibrio termico e sue proprietà

Come abbiamo già osservato, le coordinate termodinamiche descrivono lo stato di un sistema solo per quel che riguarda le sue proprietà di interesse termodinamico, cioè le proprietà legate alla presenza e al comportamento medio di un numero molto elevato di costituenti elementari. Nel seguito considereremo, per semplicità, un sistema descrivibile con due sole coordinate termodinamiche indipendenti, che indicheremo con X, Y (possono essere, ad esempio, pressione e volume P, V).
Abbiamo pure già osservato che l'equilibrio termodinamico è sintesi di equilibrio meccanico, chimico e termico. Ci occuperemo ora di dare una definizione il più possibile rigorosa di *equilibrio termico.*

Consideriamo allo scopo due sistemi termodinamici A e B, descrivibili rispettivamente mediante le coordinate termodinamiche X_A, Y_A e X_B, Y_B. I due sistemi siano separati da una parete in equilibrio meccanico ed impermeabile al trasporto di materia (Fig. 2.1).
La parete sarà detta

- *adiabatica* se i valori delle coordinate X, Y del sistema A non sono in alcun modo influenzati dal variare delle coordinate X', Y' del sistema B, e viceversa;
- *diatermica* se le variazioni delle coordinate di uno dei due sistemi possono influenzare le coordinate dell'altro sistema.

Due sistemi separati da una parete diatermica sono detti essere in *equilibrio termico* quando le loro coordinate termodinamiche non variano comunque nel tempo.

Nota 1: Una parete perfettamente adiabatica è irrealizzabile nella pratica. Dal punto di vista operativo, la distinzione tra una parete adiabatica e una parete diatermica è basata sul rapporto tra il tempo tipico di variazione delle coordinate dei sistemi separati dalla parete (tempo di rilassamento τ) e il tempo di osservazione $t_{\rm os}$. Una parete reale si considera con buona approssimazione adiabatica se il tempo di rilassamento è molto grande rispetto al tempo di osservazione, $\tau \gg t_{\rm os}$.

Nota 2: Il processo che porta due sistemi all'equilibrio termico è di tipo asintotico e richiede, a rigore, un tempo infinito. Tuttavia, se il tempo di rilassamento è breve rispetto ai tempi

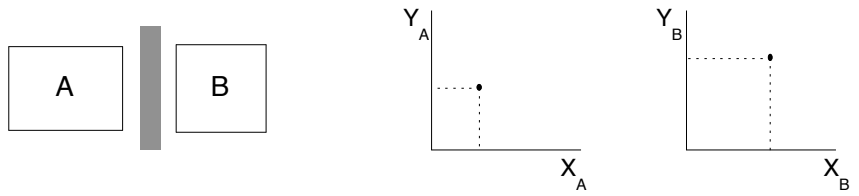

Figura 2.1: A sinistra: due sistemi separati da una parete fissa e impermeabile al trasporto di materia. A destra: lo stato di ogni sistema è rappresentato da un punto nel piano XY.

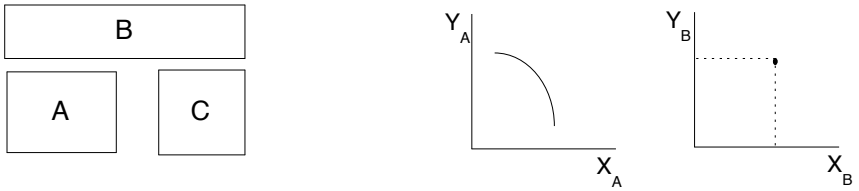

Figura 2.2: A sinistra: tre sistemi in equilibrio termico. A destra: esistono molti stati del sistema A (linea) in equilibrio con un dato stato del sistema B (punto).

tipici di osservazione, la differenza tra stato termodinamico attuale e stato termodinamico asintotico di equilibrio è generalmente trascurabile rispetto alle incertezze di misura, e si può parlare con ottima approssimazione di equilibrio termico. Esistono comunque casi in cui il tempo di rilassamento è molto lungo rispetto al tempo di osservazione (ad es. per sostanze allo stato vetroso); in tali casi un sistema può apparire all'equilibrio senza in realtà esserlo. Ritorneremo su tale argomento dopo avere introdotto il Terzo Principio della Termodinamica.

Nota 3: Le considerazioni fatte sull'equilibrio termico tra due sistemi valgono anche se si considerano due o più parti di uno stesso sistema.

Il **Principio Zero della Termodinamica** asserisce la transitività della relazione "essere in equilibrio termico":

Dati tre sistemi A, B e C (Fig. 2.2, a sinistra)*, se A è in equilibrio termico con B, e B è in equilibrio termico con C, allora A è in equilibrio termico con C.*

La relazione "essere in equilibrio termico" è pertanto una relazione di equivalenza, in quanto gode delle proprietà riflessiva, simmetrica e transitiva. Di conseguenza, l'insieme dei sistemi termodinamici può essere ripartito in classi di equivalenza, cioè sottoinsiemi privi di intersezione: i sistemi appartenenti ad una classe sono in equilibrio termico tra di loro.

Si può così introdurre una nuova grandezza, la *temperatura*, in grado di individuare in modo univoco le classi di sistemi termodinamici in equilibrio termico tra loro. Ad ogni classe di sistemi in equilibrio termico si può associare una diversa temperatura. Restano da definire le modalità operative per misurare la temperatura.

Nota: La procedura seguita per definire la temperatura è formalmente simile alla procedura che si usa in geometria per definire la lunghezza: si verifica che la relazione di congruenza tra segmenti è una relazione di equivalenza, e si associa quindi ad ogni classe di segmenti una differente lunghezza.

Un sistema termodinamico A può assumere valori diversi delle coordinate X_A, Y_A pur mantenendo la stessa temperatura (cioè rimanendo in equilibrio termico con un altro sistema B che non varia le sue coordinate X_B, Y_B). I corrispondenti valori delle coordinate X_A, Y_A stanno su una curva, detta *isoterma* (Fig. 2.2, a destra).

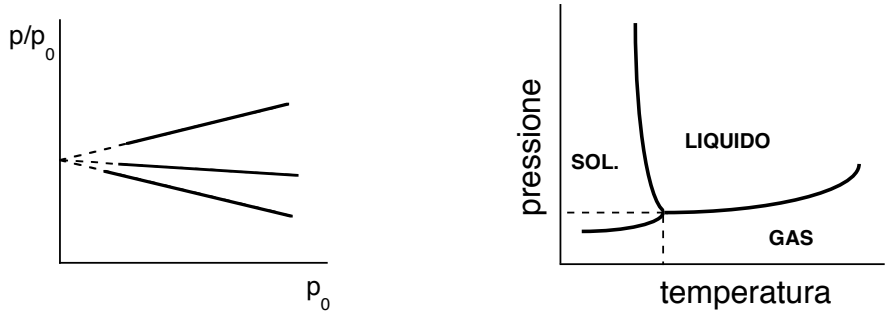

Figura 2.3: Termometro a gas. A sinistra: il rapporto p/p_0 di tre gas diversi tende allo stesso valore quando $p_0 \to 0$, cioè all'aumentare della rarefazione. A destra: diagramma di stato dell'acqua: il punto triplo ($T = 273.16\,\mathrm{K}$, $p = 611.73\,\mathrm{Pa}$) corrisponde alla coesistenza delle tre fasi, solida, liquida e gassosa.

2.2 Temperatura empirica

La definizione operativa di temperatura richiede che si stabilisca un modo empirico per misurarla, cioè per associare in modo univoco ad ogni classe di sistemi in equilibrio termico tra loro un valore di temperatura.
Come per la lunghezza (o per la massa o per l'intervallo di tempo), anche per la temperatura è possibile stabilire un criterio comparativo, che consenta di decidere se un sistema A ha temperatura minore, uguale o maggiore di un sistema B. Allo scopo si possono usare differenti tipi di termoscopio. Grazie a questa possibilità, la temperatura può essere considerata una grandezza fisica a tutti gli effetti.
Al contrario della lunghezza (o della massa o dell'intervallo di tempo), la temperatura non è però una grandezza additiva. Non è cioè possibile definire un'operazione di addizione per la temperatura, e non è quindi possibile definire una metodologia di misurazione diretta basata sul confronto con un campione di unità di misura.

La temperatura può quindi essere misurata solo in modo indiretto. Esistono molti diversi metodi indiretti per misurare la temperatura, che si basano sulla misura di una *proprietà termometrica* di una data *sostanza termometrica*. La scelta di un particolare metodo di misura della temperatura equivale alla scelta di un *termometro*.

Esempio 1: In un termometro a resistenza elettrica, la sostanza termometrica è un metallo, la proprietà termometrica è la resistività elettrica.

Esempio 2: Nel termometro a mercurio la sostanza è il mercurio, la proprietà termometrica è l'altezza della colonnina di mercurio nel capillare di vetro.

Termometri diversi danno origine a diverse scale di temperatura non equivalenti (a meno di una taratura reciproca).

Nota: Il Secondo Principio della Termodinamica consente di introdurre una temperatura assoluta, indipendente dalla sostanza termometrica (Capitolo 4).

2.3 Termometro a gas

Nei termometri a gas la proprietà termometrica è la pressione misurata a volume costante. Gas diversi hanno comportamento diverso; tuttavia si riscontra che le differenze tra i diversi gas tendono ad annullarsi man mano che ne aumenta la rarefazione, cioè quando si approssimano le condizioni di gas ideale. La pressione p di un gas viene misurata per valori decrescenti di densità (ovvero di pressione p_0 misurata ad una data temperatura fissa), e il valore p viene poi estrapolato a $p_0 \to 0$. Gas diversi danno lo stesso valore estrapolato (Fig. 2.3 a sinistra).

La temperatura del termometro a gas è definita come

$$\theta = 273.16 \lim_{p_0 \to 0} \frac{p}{p_0} \tag{2.1}$$

dove p_0 è la pressione misurata quando il termometro è in equilibrio con l'acqua al suo punto triplo (Fig. 2.3, a destra).
Il valore 273.16 attribuito alla temperatura del punto triplo dell'acqua serve per rendere sovrapponibile la scala del termometro a gas con la preesistente scala Celsius, a meno della costante additiva 273.16.

Nota 1: La scala del termometro a gas non copre tutto lo spettro di possibili isoterme. A temperature sufficientemente basse qualsiasi gas liquefa, a temperature sufficientemente alte si dissocia o si ionizza. In particolare, per il termometro a gas non ha senso parlare di temperatura zero, $\theta = 0$.

Nota 2: La temperatura θ del termometro a gas coincide, nell'intervallo di possibile sovrapposizione, con la temperatura assoluta T introdotta come conseguenza del Secondo Principio (Capitolo 4). Le relazioni fondamentali della termodinamica dell'equilibrio, ad es. $dU = TdS - pdV$, si basano sull'uso della temperatura assoluta.

Nota 3: I termometri non a gas (termocoppie, termistori, termometri a resistenza, etc.) hanno scale non lineari con quella assoluta, e devono pertanto essere tarati per confronto con il termometro a gas.

2.4 Equazione di stato termica

L'esperienza mostra che le coordinate termodinamiche necessarie per definire lo stato termodinamico di un sistema sono legate alla temperatura da una relazione funzionale.
Per una sostanza semplice, il cui stato è individuato dalla coppia di valori di pressione e volume (p, V), l'equazione di stato termica è una funzione del tipo

$$f(p, V, \theta) = 0\,. \tag{2.2}$$

Nel caso dei gas ideali l'equazione di stato assume la ben nota forma

$$pV = nR\theta \quad \text{o più in generale} \quad pV = nRT\,, \tag{2.3}$$

dove

n è il numero di moli,
R è la costante universale dei gas, $R \simeq 8.31\,\mathrm{J\,K^{-1}\,mol^{-1}}$,
θ è la temperatura del gas ideale, definita dalla (2.1),
T è la temperatura termodinamica assoluta, che verrà introdotta al Capitolo 4.

Per altre sostanze semplici (gas reali, solidi, liquidi) l'equazione di stato assume forme diverse da caso a caso.
Se altre coordinate termodinamiche sono necessarie a descrivere lo stato del sistema (ad esempio per descrivere proprietà magnetiche, elettriche, etc.), l'equazione di stato dovrà includere anche queste coordinate.

Capitolo 3

Il Primo Principio

Per molto tempo, fino alla prima metà dell'800, i fenomeni termici furono interpretati considerando il calore come una sostanza indistruttibile. Anche la produzione di lavoro nelle macchine termiche veniva ricondotta al trasferimento di calore da un corpo caldo ad un corpo freddo, in analogia con la produzione di lavoro nelle macchine idrauliche, dovuta al trasferimento di una massa d'acqua da una quota elevata ad una quota meno elevata.
La convertibilità di lavoro in calore e viceversa fu ipotizzata da Rumford a fine '700. Le ricerche e le intuizioni del medico tedesco Mayer, i raffinati esperimenti dello scienziato inglese dilettante Joule e il lavoro sistematico di Helmholtz (anch'egli medico di formazione) portarono alla concezione del calore come forma di energia, alla pari del lavoro meccanico, e alla definizione dell'equivalente meccanico dell'unità di calore.
L'introduzione del concetto di energia interna, ad opera di Clausius a metà '800, consentì di esprimere il Primo Principio della Termodinamica nella forma attuale.
Gli sviluppi paralleli della termodinamica e dell'elettromagnetismo nella prima metà dell'800 contribuirono in modo sostanziale allo sviluppo e all'affermazione del concetto di energia, già introdotto in meccanica.

3.1 Energia interna, lavoro e calore

Per introdurre il Primo Principio, non seguiremo il percorso storico, bensì un approccio tipico delle trattazioni più recenti.

3.1.1 Lavoro adiabatico

Consideriamo un sistema racchiuso da pareti adiabatiche. Lo stato del sistema sia individuato da un certo numero di coordinate termodinamiche (nel caso più semplice, dalla coppia pV).

Il Primo Principio stabilisce che: *Quando un sistema adiabatico subisce una trasformazione da uno stato iniziale i ad uno stato finale f, il lavoro W_{ad} fatto sul sistema dipende solo dagli stati iniziale i e finale f, e non dagli stati intermedi.*

Esempio: Consideriamo, all'interno di un recipiente termicamente isolato, un sistema s costituito da un fluido, un agitatore meccanico ed un resistore elettrico (esperienza di Joule). La trasformazione del sistema da uno stato termodinamico iniziale i_s ad uno stato termodinamico finale f_s può essere ottenuta in modi diversi, ad esempio variando la velocità dell'agitatore o l'intensità della corrente elettrica. L'esperienza mostra che, nei limiti di precisione dell'esperimento, il lavoro svolto sul sistema è sempre lo stesso, indipendentemente dal tipo di trasformazione.

Si noti che la validità del Primo Principio dipende, più che dalla verifica sperimentale diretta (esperienze di Joule), dalla verifica delle sue numerose conseguenze.

3.1.2 Energia interna

Come conseguenza dell'indipendenza del lavoro adiabatico dalla particolare trasformazione che unisce i due stati i e f, è possibile definire una funzione di stato *energia interna* U tale che

$$W_{\mathrm{ad}} = U_f - U_i = \Delta U. \tag{3.1}$$

La (3.1) afferma l'esistenza di una funzione di stato energia interna U e stabilisce il modo operativo per la sua misurazione (a meno di una costante additiva). La determinazione della dipendenza analitica di U dalle coordinate del sistema esula dai compiti della termodinamica macroscopica.

Nota 1: La (3.1) vale indipendentemente dalla reversibilità o irreversibilità del processo adiabatico che collega lo stato i allo stato f. L'espressione del lavoro in funzione delle coordinate termodinamiche del sistema può essere diversa, o addirittura impossibile, per processi diversi.

Nota 2: Dati due stati A e B di un sistema, non sempre sono possibili ambedue le trasformazioni adiabatiche $A \to B$ e $B \to A$. Sono comunque sempre possibili le trasformazioni adiabatiche in cui U aumenta.

3.1.3 Calore

Consideriamo due stati i ed f di un sistema. Ai due stati è associata una differenza di energia interna $\Delta U = U_f - U_i$ misurabile mediante la (3.1) per mezzo di una trasformazione adiabatica. Eliminiamo ora le pareti adiabatiche, e facciamo avvenire la trasformazione $i \to f$ senza che il sistema scambi lavoro con l'ambiente circostante ($W = 0$).
Il calore *Q assorbito dal sistema è definito come l'energia assorbita a lavoro nullo, ed è uguale alla variazione di energia interna del sistema:*

$$Q = \Delta U \qquad (W = 0). \tag{3.2}$$

Nota 1: Anche la (3.2), come la (3.1), vale indipendentemente dalla reversibilità o irreversibilità del processo che collega lo stato i allo stato f.

Nota 2: La nozione di quantità di calore è storicamente antecedente l'enunciazione del Primo Principio. La definizione (3.2) si basa sui ben noti esperimenti di Joule sull'equivalenza calore-lavoro.

3.1.4 Equazioni di stato

Nel capitolo precedente, al § 2.4, abbiamo introdotto l'*equazione di stato termica*, che stabilisce una relazione tra le coordinate termodinamiche del sistema. Per un sistema semplice, l'equazione di stato termica assume la forma

$$f(p, V, \theta) = 0. \tag{3.3}$$

Possiamo ora introdurre una seconda equazione, la cosiddetta *equazione di stato calorica*, che consiste nell'espressione dell'energia interna in funzione delle coordinate termodinamiche indipendenti. Per un sistema semplice, l'equazione di stato calorica è

$$U = U(p, V, \theta). \tag{3.4}$$

La conoscenza di entrambe le equazioni di stato equivale alla conoscenza di tutte le proprietà termodinamiche di un sistema.

Esempio: Per il gas ideale monoatomico, le equazioni di stato termica e calorica sono rispettivamente

$$pV = nR\theta\,, \qquad U = 3R\theta/2\,. \tag{3.5}$$

Si noti comunque ancora una volta la peculiarità del modello del gas ideale, per cui l'energia interna è di natura puramente cinetica, quindi definita senza costante additiva arbitraria.

3.2 Conservazione dell'energia

Per una trasformazione generica, reversibile o irreversibile, di un qualsiasi sistema termodinamico, il Primo Principio può essere enunciato nella forma

$$\boxed{\Delta U = W + Q} \tag{3.6}$$

che esprime il bilancio energetico del sistema: l'energia può essere scambiata sotto forma di calore o di lavoro, ma non può essere né creata né distrutta.

Nota: Qui e nel seguito si considereranno positive le quantità di energia (lavoro o calore) in ingresso al sistema, negative le quantità di energia in uscita. Tale scelta è essenzialmente giustificata da motivi di simmetria. Si faccia attenzione che in altri contesti vengono spesso adottate convenzioni differenti; ad esempio, nelle trattazioni elementari viene generalmente considerato positivo il lavoro uscente dal sistema, mentre in chimica è considerato positivo il calore di reazione prodotto da una reazione.

3.2.1 Sistemi isolati

Se il sistema è isolato, cioè non scambia né calore né lavoro con l'ambiente circostante, la 3.6 diviene

$$\boxed{\Delta U = 0} \qquad \text{(sistema isolato).} \tag{3.7}$$

La (3.7) esprime il principio di *conservazione dell'energia* per i sistemi isolati.

Nota: In un sistema isolato l'energia totale si conserva indipendentemente dalla reversibilità della trasformazione (al contrario di quel che avviene per l'energia macroscopica puramente meccanica). Come vedremo, il Secondo Principio introduce un'ulteriore funzione di stato, l'entropia, che si conserva solo nelle trasformazioni reversibili dei sistemi isolati.

3.2.2 Forma differenziale

L'energia interna U è per definizione una funzione di stato, e può essere espressa come funzione delle coordinate termodinamiche del sistema, ad esempio $U(p, V)$. Esiste pertanto il differenziale esatto dU.
Come abbiamo già osservato, la determinazione della dipendenza analitica di U dalle coordinate del sistema (equazione di stato calorica) esula dai compiti della termodinamica macroscopica.

Calore Q e lavoro W non sono invece funzioni dello stato del sistema, bensì forme di energia in transito tra un sistema e il suo ambiente, la cui entità dipende dal tipo di trasformazione tra i due stati iniziale e finale di equilibrio. Non esistono pertanto i differenziali esatti dQ e dW.

La forma differenziale della (3.6) è pertanto espressa come

$$\boxed{dU = đW + đQ} \tag{3.8}$$

dove il simbolo đ sta ad indicare una quantità infinitesima che non corrisponde ad un differenziale esatto. Si osservi comunque che, anche se le quantità infinitesime $đW$ e $đQ$ non sono differenziali esatti, la loro somma dU è sempre un differenziale esatto.

Come la (3.6), anche la (3.8) vale per qualsiasi tipo di trasformazione, reversibile o irreversibile.

Per *trasformazioni quasi-statiche* il *lavoro* può essere espresso in funzione delle coordinate termodinamiche del sistema:

$$đW = \sum_i Y_i dX_i\,, \qquad \text{(solo per trasf. quasi-statiche)} \tag{3.9}$$

dove le Y_i e X_i sono coordinate rispettivamente intensive ed estensive, ad es. $đW = -p\ dV$ (si veda una discussione più approfondita nell'esempio dell'espansione di un gas nella Sezione 3.4).

Il Secondo Principio, grazie all'introduzione dell'entropia S (Capitolo 4), consentirà di esprimere anche il calore scambiato quasi-staticamente in funzione del prodotto di due coordinate termodinamiche, $đQ = T\,dS$.

3.3 Interpretazione microscopica

3.3.1 L'energia interna in meccanica

In Meccanica, se tutte le forze, interne ed esterne, che agiscono sulle diverse parti di un sistema sono *conservative*, come conseguenza dei Principi della Dinamica si può dimostrare la legge di conservazione dell'energia meccanica, $E_{\text{tot}} = \text{cost}$.
È utile esprimere l'energia totale meccanica di un sistema come somma di quattro termini:

$$E_{\text{tot}} = E_{k,0} + E_{k,cm} + E_{p,i} + E_{p,e} = \text{cost} \tag{3.10}$$

dove:

- $E_{k,0}$ è l'energia cinetica *del* centro di massa (cm) del sistema;
- $E_{k,cm}$ è l'energia cinetica totale del moto delle diverse parti del sistema *relativo al* centro di massa;
- $E_{p,i}$ è l'energia potenziale totale delle forze interne al sistema;
- $E_{p,e}$ è l'energia potenziale totale dei campi di forza esterni al sistema.

Anche in meccanica si può definire un'*energia interna* di un sistema, come somma dell'energia cinetica relativa al cm e dell'energia potenziale delle forze interne:

$$E_{\text{int}} = E_{k,cm} + E_{p,i}\,. \tag{3.11}$$

Se ci poniamo nel sistema di riferimento del centro di massa, il lavoro meccanico W fatto sul sistema dall'esterno è uguale alla variazione dell'energia interna meccanica:

$$W = \Delta E_{\text{int}}. \tag{3.12}$$

Esempio: Consideriamo un sistema meccanico macroscopico costituito da due corpi collegati da una molla ideale perfettamente elastica. L'energia interna è $E_{\text{int}} = E_{k,cm} + E_{p,el}$, dove $E_{k,cm} = \mu v^2/2$ ed $E_{p,el} = kx^2/2$: μ è la massa ridotta, v la velocità relativa dei due corpi, k la costante elastica e x la deformazione della molla. Il lavoro W della (3.12) è il lavoro fatto per deformare la molla.

Se le forze interne al sistema meccanico macroscopico non possono essere descritte mediante forze conservative, non è possibile definire un'energia potenziale $E_{p,i}$ e quindi un'energia interna E_{int}. In questo caso, il lavoro fatto sul sistema non dipende solo dagli stati iniziale e finale del sistema stesso.

Esempio: Consideriamo il lavoro di compressione fatto su una molla reale (non perfettamente elastica). Il lavoro non può essere integralmente recuperato lasciando espandere la molla allo stato iniziale. La quantità di energia meccanica dissipata dipende dalle condizioni in cui viene effettuata la compressione (ad esempio dalla temperatura).

Le trasformazioni che avvengono nei sistemi conservativi sono reversibili; le trasformazioni che avvengono nei sistemi dissipativi non sono reversibili. Possiamo associare la reversibilità meccanica alla conservazione dell'energia meccanica.

3.3.2 Interpretazione microscopica di energia interna, lavoro e calore

Consideriamo ora la descrizione a livello atomico e subatomico di un sistema termodinamico, cioè un sistema costituito da un numero estremamente grande di componenti elementari. In questo caso le forze interne (microscopiche) sono sicuramente conservative, perché direttamente riconducibili alle forze di interazione fondamentale.
L'energia interna meccanica del sistema può essere facilmente identificata con l'energia interna termodinamica:

$$E_{\text{int}} = U\,. \tag{3.13}$$

La (3.10) può essere riscritta mettendo in luce esplicitamente la relazione tra energia totale E_{tot} ed energia interna U:

$$E_{\text{tot}} \;=\; Mv_0^2/2 \;+\; U \;+\; E_{\text{p,ext}}\,. \tag{3.14}$$

L'energia potenziale dei campi esterni $E_{\text{p,ext}}$ non si riferisce esclusivamente al campo gravitazionale. Vedremo più avanti esempi relativi al campo magnetico o al campo elettrico.

Proviamo ora a dare un'interpretazione microscopica della differenza tra calore e lavoro.
A livello microscopico lo scambio di energia di un sistema con l'ambiente circostante avviene sempre mediante interazioni tra atomi o molecole del sistema e atomi o molecole dell'ambiente circostante. Sono quindi in gioco forze microscopiche che svolgono lavoro microscopico su singoli atomi.

A livello macroscopico distinguiamo lavoro e calore come due diverse forme di trasferimento di energia.
Il *lavoro* W corrisponde ad un trasferimento di energia macroscopicamente ordinato, che può essere espresso come il prodotto di una forza per uno spostamento macroscopico.
Il *calore* Q corrisponde ad un trasferimento di energia macroscopicamente disordinato, che non può essere descritto in termini di forze e spostamenti macroscopici.

La distinzione tra calore e lavoro è ulteriormente chiarita da considerazioni di meccanica statistica (Capitolo **??**): il lavoro provoca variazione dei livelli di energia di un sistema, il calore provoca variazione delle probabilità di popolazione dei livelli di energia.

3.4 Lavoro termodinamico

Nelle trattazioni introduttive della termodinamica ci si limita generalmente a considerare il lavoro di compressione o espansione di una sostanza.
Per applicare la termodinamica a tutti i possibili sistemi è necessario ampliare l'espressione del lavoro, includendo forme diverse dalla pura compressione o espansione; ad esempio, può essere necessario considerare il lavoro di magnetizzazione, il lavoro di polarizzazione di un dielettrico, il lavoro della tensione superficiale, etc.

3.4.1 Lavoro di compressione o espansione

Per un sistema termodinamico immerso in un ambiente a pressione p_{ext}, il lavoro di compressione svolto dall'ambiente sul sistema è

$$đW = -p_{\text{ext}}\,dV\,, \qquad W = -\int_i^f p_{\text{ext}}\,dV\,, \tag{3.15}$$

dove V è il volume del sistema, i ed f sono gli stati rispettivamente iniziale e finale.

Se il processo avviene in modo quasi-statico, la pressione p del sistema è uguale alla pressione esterna, $p = p_{\text{ext}}$, cosicché il lavoro di compressione svolto dall'ambiente sul sistema si può esprimere come

$$đW = -p\,dV\,, \qquad W = -\int_i^f p\,dV\,. \tag{3.16}$$

Ovviamente, il lavoro svolto dal sistema sull'ambiente è

$$đW_{\text{sys}} = -đW = p\,dV\,, \qquad W_{\text{sys}} = -W = \int_i^f p\,dV\,. \tag{3.17}$$

Per calcolare gli integrali delle (3.16) e (3.17), è necessario conoscere la dipendenza di p da V lungo la particolare trasformazione che collega gli stati i ed f. Lo stato di equilibrio termodinamico di un sistema semplice è individuato dai valori di due variabili, ad esempio (V, T). È quindi necessario conoscere i valori delle due coordinate (V, T) negli stati iniziale $i \equiv (V_i, T_i)$ e finale $f \equiv (V_f, T_f)$ nonché lungo tutta la trasformazione per poter calcolare l'integrale

$$W = -\int_i^f p(V,T)\,dV\,. \tag{3.18}$$

(?) Si calcoli l'integrale (3.18) nel caso di un gas ideale monoatomico, per differenti trasformazioni reversibili (isoterma, isobara, adiabatica), scegliendo di volta in volta opportuni stati iniziale e finale.

(?) Sempre per un gas ideale, si fissino due stati, iniziale $i \equiv (V_i, T_i)$ e finale $f \equiv (V_f, T_f)$, e si calcoli l'integrale (3.18) lungo diverse trasformazioni reversibili, tipicamente composite, che collegano i due stati.

3.4.2 Lavoro generalizzato

L'espressione del lavoro che compare nell'espressione del Primo Principio può essere generalizzata nella forma

$$đW = \xi \, dX \tag{3.19}$$

dove

ξ è detta *forza generalizzata*, ed ha solitamente carattere intensivo;
X è detta *coordinata generalizzata*, ed ha solitamente carattere estensivo.

Nel caso del lavoro di compressione, come abbiamo appena visto, $\xi = -p_{\text{ext}}$ e $X = V$. Per processi quasi statici $\xi = -p$ (pressione del sistema).

In genere, per un sistema qualsiasi può essere necessario tenere in conto contemporaneamente varie forme di lavoro, oltre a quella di compressione. Il lavoro quasi-statico viene quindi espresso come

$$\begin{aligned} đW = \sum_i \xi_i \, dX_i &= -p \, dV + đW^* \\ &= -p \, dV + \sum_i \xi_i^* \, dX_i^* \, , \end{aligned} \tag{3.20}$$

dove l'asterisco * indica le forme di lavoro diverse dal lavoro di compressione.

Nel seguito considereremo, a titolo d'esempio, due casi particolarmente interessanti: il lavoro di magnetizzazione (§ 3.5) e il lavoro di polarizzazione di un dielettrico (§ 3.6). Concluderemo il capitolo riprendendo in considerazione l'espansione di un gas immerso in un campo gravitazionale per approfondire la relazione tra energia totale ed energia interna di un sistema (§ 3.7).

3.5 Lavoro di magnetizzazione

Consideriamo un solenoide di lunghezza ℓ e sezione A, costituito da N spire percorse da una corrente elettrica I (Fig. 3.1, a sinistra). Per evitare complicazioni di calcolo, supponiamo idealmente che il campo magnetico sia confinato all'interno del solenoide, uniforme e con direzione parallela all'asse. Consideriamo inoltre trascurabile la resistenza elettrica del circuito, che darebbe origine ad un fenomeno irreversibile di dissipazione di energia.
Vogliamo studiare le proprietà del campo magnetico creato dalla corrente I dapprima nel vuoto e poi in un sistema materiale inserito nel solenoide, per calcolare infine il lavoro termodinamico di magnetizzazione.

3.5.1 Campo magnetico nel vuoto

Se all'interno del solenoide c'e' il vuoto, il campo può essere descritto indifferentemente mediante il vettore induzione magnetica $\mathcal{B}$ o il vettore campo magnetico $\mathcal{H}$:

$$\mathcal{B} = \mu_0 \, \mathcal{H} = \mu_0 \, n \, I \, , \tag{3.21}$$

dove

- l'induzione magnetica $\mathcal{B}$ si misura in Tesla (T); talora si usa anche il Gauss (G), $1\,\text{T} = 10^4\,\text{G}$;

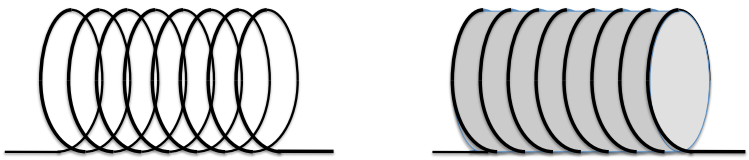

Figura 3.1: A sinistra: solenoide nel vuoto. A destra: lo stesso solenoide avvolto intorno ad una barra materiale.

- $\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7}$ T m/A è la permeabilità magnetica del vuoto;
- $n = N/\ell$ è il numero di spire per unità di lunghezza;
- il campo magnetico $\mathcal{H} = nI$ si misura in A/m.

Poiché il problema è unidimensionale, in (3.21) abbiamo usato una notazione scalare.

Induzione elettromagnetica

Come noto, ogni variazione di corrente in un solenoide induce una forza contro-elettromotrice

$$\mathcal{F} \;=\; -\frac{d\Phi_{\mathcal{B}}}{dt} \;=\; -NA\,\frac{d\mathcal{B}}{dt} \;=\; -\,L\,\frac{dI}{dt}\,, \tag{3.22}$$

dove $\Phi_{\mathcal{B}}$ è il flusso totale di induzione magnetica concatenato con le spire del solenoide, e $L = \Phi_{\mathcal{B}}/I$ è l'induttanza del solenoide. Nel vuoto, $L = n^2\mu_0\ell A = n^2\mu_0 V$, dove V è il volume racchiuso dal solenoide.
Il lavoro infinitesimo necessario per contrastare la forza contro-elettromotrice se si vuole incrementare di dI la corrente, cioè il lavoro necessario per incrementare di $d\mathcal{B}$ l'induzione magnetica è

$$dW \;=\; -\,\mathcal{F}\,I\,dt \;=\; NAI\,d\mathcal{B} \;=\; L\,I\,dI\,. \tag{3.23}$$

Sfruttando la relazione $\mathcal{H} = nI$ tra il campo magnetico e la corrente delle cariche libere che scorrono nel conduttore e l'espressione $L = n^2\mu_0 V$, la (3.23) si può riscrivere nella forma:

$$\boxed{dW \;=\; \mathcal{H}\,V\,d\mathcal{B}} \tag{3.24}$$

Energia magnetica del vuoto

Nel vuoto, secondo le (3.23) e (3.24) e tenendo conto della (3.21), il lavoro per incrementare la corrente, e quindi il campo magnetico, può essere espresso indifferentemente come

$$dW_{\text{vac}} \;=\; L\,I\,dI \;=\; \mu_0 V\mathcal{H}\,d\mathcal{H} \;=\; \frac{1}{\mu_0}V\mathcal{B}\,d\mathcal{B}\,. \tag{3.25}$$

Integrando la (3.25) si ottiene il lavoro totale necessario per instaurare da zero la corrente I. Tale lavoro corrisponde all'energia magnetostatica immagazzinata nel vuoto all'interno del solenoide:

$$E_{\text{vac}} \;=\; \frac{1}{2}\,L\,I^2 \;=\; \frac{1}{2}\,\mu_0 V\,\mathcal{H}^2 \;=\; \frac{1}{2\mu_0}\,V\,\mathcal{B}^2\,, \tag{3.26}$$

dove $V = \ell A$ è il volume del solenoide. Dividendo l'ultimo membro della (3.26) per il volume V si ottiene la ben nota espressione della densità di energia potenziale di un campo magnetostatico.
Si noti ancora che nel vuoto l'uso dei campi $\mathcal{H}$ e $\mathcal{B}$ è equivalente, a meno della costante μ_0.

3.5.2 Campo magnetico nella materia

Introduciamo ora all'interno del solenoide una barra materiale cilindrica e omogenea che occupa esattamente il voulme $V = \ell A$. (Fig. 3.1, a destra). Per effetto del campo magnetico, la barra si magnetizza. Consideriamo la densità di magnetizzazione $\mathcal{M}$, che esprime il momento magnetico per unità di volume, e si misura in A/m (come il campo magnetico).
La densità di magnetizzazione $\mathcal{M}$ è legata al campo magnetico $\mathcal{H}$ dalla relazione

$$\mathcal{M} = \chi_m \, \mathcal{H} \tag{3.27}$$

dove χ_m è la suscettività magnetica (adimensionale).
Distinguiamo due casi:

a) *Diamagnetismo:* la magnetizzazione è dovuta all'effetto di distorsione degli orbitali elettronici ad opera del campo magnetico. L'effetto è presente in tutti i materiali.
Si può dimostrare che il diamagnetismo dà origine ad una suscettività negativa, $\chi_m < 0$, indipendente dalla temperatura. Pertanto anche il rapporto tra $\mathcal{M}$ e $\mathcal{H}$ è costante, indipendente dalla temperatura.

b) *Paramagnetismo:* la magnetizzazione è dovuta all'effetto di orientazione di dipoli magnetici di dimensioni atomiche o molecolari già presenti nel materiale. Solo alcune sostanze sono paramagnetiche.
Si può dimostrare che il paramagnetismo dà origine ad una suscettività positiva, il cui valore è generalmente molto maggiore del valore assoluto della suscettività diamagnetica: nei materiali paramagnetici pertanto $\chi_m > 0$.
La suscettività paramagnetica è inversamente proporzionale alla temperatura: il campo magnetico favorisce l'orientazione dei dipoli magnetici, la temperatura lo contrasta. Pertanto la relazione tra $\mathcal{M}$ e $\mathcal{H}$ è dipendente dalla temperatura.

Solo il caso del paramagnetismo è rilevante dal punto di vista termodinamico, in quanto la magnetizzazione dipende dalla temperatura. Si osservi che la suscettività paramagnetica è comunque ordini di grandezza inferiore all'unità, $\chi_m \simeq 10^{-5} \div 10^{-3}$ a temperatura ambiente.

A seguito della magnetizzazione della materia, la relazione banale (3.21) tra induzione $\mathcal{B}$ e campo magnetico $\mathcal{H}$ valida nel vuoto deve venire modificata in modo significativo:

$$\mathcal{B} = \mu_0(\mathcal{H} + \mathcal{M}) = \mu_0(1 + \chi_m)\mathcal{H} = \mu\mathcal{H}\,, \tag{3.28}$$

dove μ è la permeabilità magnetica della sostanza di cui è costituita la sbarra.
Si osservi che nella (3.28) il campo magnetico $\mathcal{H} = nI$ continua a rappresentare l'effetto della corrente dovuta alle cariche libere nel filo del solenoide, mentre $\mathcal{M}$ rappresenta l'effetto delle correnti di magnetizzazione, localizzate a livello atomico.

3.5.3 Lavoro di magnetizzazione

Passiamo ora alle considerazioni di natura termodinamica. Consideriamo la barra come un sistema termodinamico e calcoliamo il lavoro che è necessario per magnetizzarla.
Allo scopo, notiamo innanzitutto che le (3.22)–(3.24) relative all'induzione elettromagnetica hanno carattere generale e si applicano anche al caso della barra inserita nel solenoide. Determiniamo il lavoro necessario per incrementare la corrente nel solenoide partendo dalla (3.24). Sostituendo $d\mathcal{B}$ in accordo con la (3.28) si ottiene

$$đW = \mu_0 V\mathcal{H}d\mathcal{H} + \mu_0 V\mathcal{H}d\mathcal{M} \;=\; \underbrace{\mu_0 V\mathcal{H}d\mathcal{H}}_{\text{vuoto}} \;+\; \underbrace{\mathcal{H}\,dM}_{\text{magnet.}}\,, \tag{3.29}$$

dove nell'ultimo passaggio si è introdotta la variabile estensiva magnetizzazione totale $M = \mu_0\, V\, \mathcal{M}$ (il fattore μ_0 è stato aggiunto per comodità).
Nell'ultimo membro della (3.29):

a) $\mu_0 V \mathcal{H} d\mathcal{H}$ rappresenta il lavoro elementare necessario per incrementare il campo magnetico nel vuoto, già considerato nella (3.25); questo termine non ha interesse termodinamico, in quanto non si riferisce al sistema termodinamico qui considerato, cioè alla barra. Il suo integrale è dato dalla (3.26).
b) $\mathcal{H}\, dM$ rappresenta il lavoro elementare necessario per variare la magnetizzazione della barra, cioè del sistema termodinamico qui considerato. Il *lavoro di magnetizzazione* è pertanto

$$\boxed{W_{\text{mag}} = \int_i^f \mathcal{H}\, dM} \tag{3.30}$$

Per i materiali paramagnetici la suscettività magnetica χ_m dipende dalla temperatura, cosicché l'integrale del lavoro di magnetizzazione dipende dagli stati intermedi della trasformazione.

Sistemi magnetici e Primo Principio

Per il Primo Principio, l'espressione differenziale della variazione di energia interna di un sistema magnetico è pertanto

$$dU = đQ + đW = đQ - pdV + \mathcal{H}dM\,. \tag{3.31}$$

Si noti che nel bilancio energetico espresso dalla (3.31) non è stato inserito il termine relativo alla magnetizzazione del vuoto, $dW_{\text{vac}} = \mu_0 V \mathcal{H} d\mathcal{H}$, in quanto privo di influenza sulle proprietà termodinamiche del sistema qui considerato (la barra).
L'energia magnetica immagazzinata nel vuoto fa comunque parte dell'energia totale. Nell'espressione generale (3.14), essa contribuisce al termine $E_{\text{p,ext}}$, cioè all'energia potenziale dei campi esterni).

3.6 Lavoro di polarizzazione di un dielettrico

Consideriamo un condensatore a piatti piani paralleli di area A posti a distanza ℓ, caricato con una densità superficiale di carica σ_{free} (Fig. 3.2, a sinistra). All'interno del condensatore il campo elettrico è uniforme, con direzione perpendicolare alle armature (trascuriamo per semplicità gli effetti di bordo).
Vogliamo studiare le proprietà del campo elettrico creato dalla densità di carica σdapprima nel vuoto e poi in un dielettrico inserito nel condensatore, per calcolare infine il lavoro termodinamico di polarizzazione del dielettrico.

3.6.1 Campo elettrico nel vuoto

Nel vuoto la situazione può essere descritta indifferentemente mediante il vettore campo elettrico $\mathcal{E}$ o il vettore spostamento elettrico $\mathcal{D}$:

$$\mathcal{E} = \frac{\mathcal{D}}{\epsilon_0} = \frac{\sigma_{\text{free}}}{\epsilon_0}\,, \tag{3.32}$$

dove

ϵ_0 è la suscettività elettrica del vuoto,
lo spostamento elettrico $\mathcal{D} = \sigma_{\text{free}}$ si misura in C/m^2.

Anche qui, poiché il problema è unidimensionale, possiamo evitare la notazione vettoriale.

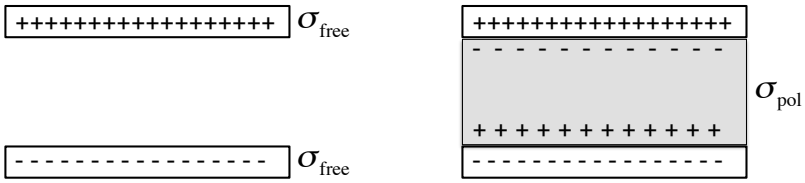

Figura 3.2: A sinistra: condensatore carico nel vuoto. A destra: lo stesso condensatore carico con le armature separate da un dielettrico..

3.6.2 Campo elettrico nella materia

Introduciamo ora all'interno del condensatore un blocco di materiale dielettrico (Fig. 3.2, a destra), che rappresenta il nostro sistema termodinamico.
L'effetto del campo elettrico è la polarizzazione del dielettrico, misurata dal vettore polarizzazione $\mathcal{P}$, che esprime il momento dipolo elettrico per unità di volume, e si misura in $\mathrm{C/m^2}$ (come lo spostamento elettrico).
La polarizzazione per unità di volume $\mathcal{P}$ è legata al campo elettrico $\mathcal{E}$ dalla relazione

$$\mathcal{P} = \chi_e \, \epsilon_0 \, \mathcal{E} \tag{3.33}$$

dove χ_e è la suscettività elettrica (adimensionale).
Distinguiamo due casi:

a) Polarizzazione dovuta alla deformazione della nube elettronica: l'effetto è presente in tutti i dielettrici.
La suscettività elettrica $\chi_e > 0$ è indipendente dalla temperatura.
b) Polarizzazione dovuta all'orientazione di dipoli elettrici permanenti. Solo le sostanze in cui sono presenti dipoli permanenti ne sono affette.
Il corrispondente contributo alla suscettività elettrica $\chi_e > 0$ è inversamente proporzionale alla temperatura: il campo elettrico favorisce l'orientazione dei dipoli elettrici, la temperatura lo contrasta.

Solo il secondo caso è rilevante dal punto di vista termodinamico, in quanto dà origine ad una polarizzazione dipendente dalla temperatura.
A seguito della polarizzazione, il campo elettrico diviene

$$\mathcal{E} = \frac{1}{\epsilon_0}(\sigma_{\text{free}} - \mathcal{P}) = \frac{1}{\epsilon_0}(\mathcal{D} - \mathcal{P}) \tag{3.34}$$

Si osservi che nella (3.34) lo spostamento elettrico $\mathcal{D}$ continua a rappresentare la densità di carica libera sulle armature del condensatore, mentre P rappresenta la densità di carica di polarizzazione sulle facce del dielettrico. Fin qui c'è quindi simmetria tra la trattazione della magnetizzazione e la trattazione della polarizzazione, il campo $\mathcal{D}$ corrisponde al campo $\mathcal{H}$, il campo $\mathcal{E}$ corrisponde al campo $\mathcal{B}$.
Per motivi storici la simmetria non è però completa. Alla (3.28) corrisponde infatti, nel caso della polarizzazione dielettrica, la relazione

$$\mathcal{D} = \epsilon_0 \mathcal{E} + \mathcal{P} = \epsilon_0 \, (1 + \chi_e) \, \mathcal{E} = \epsilon \, \mathcal{E} \, , \tag{3.35}$$

dove $\epsilon = \epsilon_0(1 + \chi_e)$ è la permittività elettrica della sostanza. (Il rapporto $\epsilon_r = \epsilon/\epsilon_0 = 1 + \chi_e$ è la costante dielettrica).

3.6.3 Lavoro di polarizzazione

Passiamo ora alle considerazioni di natura termodinamica. Consideriamo il blocco di dielettrico come sistema termodinamico, e calcoliamo il lavoro che è necessario per polarizzarlo.

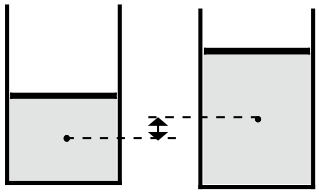

Figura 3.3: Espansione di un gas.

Il lavoro infinitesimo necessario per incrementare la carica sul condensatore è

$$đW = \mathcal{E}\,\ell\,dq = \mathcal{E}\,\ell\,A\,d\sigma_{\text{free}} = \mathcal{E}\,V\,d\mathcal{D}\,, \tag{3.36}$$

dove V è il volume del dielettrico.
Sostituendo ora $d\mathcal{D}$ in accordo con la (3.35) si ottiene

$$đW = \epsilon_0\,V\,\mathcal{E}\,d\mathcal{E} + \mathcal{E}\,V\,d\mathcal{P} \;=\; \underbrace{\epsilon_0\,V\,\mathcal{E}d\mathcal{E}}_{\text{vuoto}} + \underbrace{\mathcal{E}\,dP}_{\text{polar.}} \tag{3.37}$$

dove nell'ultimo passaggio si è introdotta la variabile estensiva polarizzazione totale $P = V\mathcal{P}$.
Nell'ultimo membro della (3.37):

a) $\epsilon_0 V\mathcal{E}d\mathcal{E}$ rappresenta il lavoro elementare necessario per incrementare il campo elettrico nel vuoto; questo termine non ha interesse termodinamico, in quanto non si riferisce al sistema termodinamico qui considerato. Il suo integrale per la carica di un condensatore è

$$đW_{\text{vac}} = V\,\epsilon_0 \int_0^{\mathcal{E}} \mathcal{E}'\,d\mathcal{E}' = \frac{1}{2}\,V\,\epsilon_0\,\mathcal{E}^2\,. \tag{3.38}$$

b) $\mathcal{E}\,dP$ rappresenta il lavoro elementare necessario per variare la polarizzazione del dielettrico' cioè del nostro sistema termodinamico. Il *lavoro di polarizzazione* è pertanto

$$W_{\text{pol}} = \int_i^f \mathcal{E}\,dP\,. \tag{3.39}$$

Per i materiali in cui la polarizzazione è dovuta all'orientazione di dipoli elettrici permanenti, la suscettività elettrica χ_e dipende dalla temperatura, cosicché il lavoro di polarizzazione dipende dagli stati intermedi della trasformazione.

Per il Primo Principio, l'espressione differenziale della variazione di energia interna di un dielettrico è pertanto

$$dU = đQ + đW = đQ - pdV + \mathcal{E}dP\,. \tag{3.40}$$

(?) Si mettano in relazione i risultati della precedente discussione con il ben noto risultato dell'elettrostatica, secondo cui la densità di energia associata al campo elettrico nel dielettrico vale $\epsilon\,\mathcal{E}^2/2$.

3.7 Lavoro del campo gravitazionale

Vogliamo cercare di approfondire la relazione che intercorre tra l'energia potenziale dei campi esterni $E_{\text{p,ext}}$ e l'energia interna U di un sistema termodinamico.

Allo scopo, consideriamo un gas racchiuso in un cilindro munito di pistone e disposto verticalmente, soggetto al campo esterno di gravità (Fig. 3.3). Il sistema termodinamico considerato è il gas, mentre il contenitore (cilindro + pistone) è considerato parte dell'ambiente.

L'*energia totale* del sistema (cioè del gas) è somma dell'energia cinetica del suo centro di massa $Mv_0^2/2$, dell'energia interna U e dell'energia potenziale del campo di gravità esterno $E_{\mathrm{p,ext}} = mgh$ (con h indichiamo l'altezza del centro di massa):

$$E_{\mathrm{tot}} \;=\; Mv_0^2/2 \;+\; U \;+\; E_{\mathrm{p,ext}}\,. \tag{3.41}$$

L'energia cinetica del centro di massa non ha rilevanza termodinamica; possiamo comunque porla uguale a zero.
Fissiamo ora l'attenzione su un'espansione quasi-statica del gas. Per una trasformazione infinitesima quasi-statica, la variazione di energia totale è

$$dE_{\mathrm{tot}} \;=\; dU + dE_{\mathrm{p,ext}}\,, \tag{3.42}$$

dove $dE_{\mathrm{p,ext}} = mg\,dh$.
Durante l'espansione quasi-statica, il gas svolge un lavoro sia contro la pressione esterna (contro forze di superfiecie) sia per innalzare la posizione del centro di massa (contro forze di volume):

$$đW_{\mathrm{sys}} = -đW = p\,dV + mg\,dh$$

Per il Primo Principio, $dU = đQ + đW = đQ - p\,dV - mg\,dh$.
Sostituendo le espressioni di dU e $dE_{\mathrm{p,ext}}$ nella (3.42) si ottiene

$$dE_{\mathrm{tot}} \;=\; đQ - p\,dV - mg\,dh + mg\,dh \;=\; đQ - p\,dV\,. \tag{3.43}$$

La variazione di energia totale dE_{tot} corrisponde all'apporto di calore $đQ$ e al lavoro di espansione $-p\,dV$. La riduzione di energia interna dovuta al lavoro contro la forza di gravità, $-mgh$, è compensata dall'aumento dell'energia potenziale del campo esterno, mgh.

Nota: Il lavoro della forza di gravità $-mg\,dh$ è una forma di lavoro generalizzato $đW = \xi\,dX$ secondo la (3.19). In questo caso particolare, la coordinata generalizzata $X = h$ ha carattere intensivo e la forza generalizzata $\xi = mg$ ha carattere estensivo.

Esempio: espansione isoterma di un gas ideale Nell'espansione isoterma di un gas ideale, la condizione $dT = 0$ corrisponde alla costanza dell'energia interna ($dU = 0$). Pertanto la variazione di energia totale è

$$dE_{\mathrm{tot}} = mg\,dh = đQ - p\,dV\,; \tag{3.44}$$

la variazione di energia totale corrisponde alla sola variazione dell'energia potenziale del centro di massa; il calore in ingresso $đQ$ viene utilizzato sia per il lavoro di espansione $p\,dV$ sia per incrementare l'energia potenziale del campo esterno $= mg\,dh$.
Se il cilindro fosse disposto orizzontalmente, sarebbe $dh = 0$ e $đQ = p\,dV$.

Esempio: espansione adiabatica Per un'espansione adiabatica ($đQ = 0$) si ha invece

$$dU = đW = -p\,dV - mg\,dh\,, \qquad dE_{\mathrm{tot}} = -p\,dV\,; \tag{3.45}$$

l'energia interna si riduce sia per fare lavoro di espansione $p\,dV$ sia per aumentare l'energia potenziale esterna $+mg\,dh$.
Se il cilindro fosse disposto orizzontalmente, sarebbe $dh = 0$ e $dU = -p\,dV$.

Si noti che comunque in genere il termine $mg\,dh$ è trascurabile, per cui si può porre con buona approssimazione $đW = -p\,dV$. Ovviamente se il cilindro è disposto orizzontalmente, $dh = 0$ e l'epressione $đW = -p\,dV$ è comunque esatta.

(?) Si consideri il caso pratico di un cilindro verticale di sezione $1\,\mathrm{dm}^2$ e altezza $1\,\mathrm{dm}$ (volume $1\,\mathrm{dm}^3$) contenente gas Ar alla pressione di $1\,\mathrm{bar}$ e alla temperatura $\theta = 173\,\mathrm{K}$. Si valuti il peso relativo dei diversi termini delle (3.44) e (3.45) per uno spostamento quasi-statico dh del pistone. La densità del gas Ar, in queste condizioni di temperatura e pressione, è $\rho = 1.78\,\mathrm{g\,dm^{-3}}$.

Capitolo 4

Il Secondo Principio

Storicamente, lo sviluppo di idee che conduce all'enunciazione del Secondo Principio prende le mosse dal problema, prima tecnico e poi anche teorico, del miglioramento delle prestazioni dei motori termici a vapore.
La scoperta della conservazione dell'energia (Primo Principio) consente, nel 1850-1851, di dare al Secondo Principio una veste definitiva.
In questo capitolo seguiremo il metodo tradizionale basato sulle trasformazioni cicliche per introdurre il Secondo Principio e le sue conseguenze (teorema di Carnot, temperatura termodinamica assoluta, teorema e disuguaglianza di Clausius, entropia). Nella Parte II seguiremo un approccio più generale basato sulle proprietà dei sistemi.

4.1 Le conversioni calore–lavoro

Introduciamo le proprietà generali dei cicli termici e frigoriferi utili per la comprensione degli enunciati del Secondo Principio e per la discussione delle sue conseguenze.

4.1.1 Motori termici ciclici

Un motore termico è un dispositivo in grado di operare una trasformazione netta di calore Q in lavoro meccanico W, facendo subire ad una sostanza (generalmente un fluido) una trasformazione termodinamica ciclica. Consideriamo un motore termico come un sistema termodinamico. Durante ogni ciclo, un motore termico:

- assorbe e cede calore scambiandolo con i sistemi circostanti;
- fa e riceve lavoro dai sistemi circostanti.

In una trasformazione ciclica la variazione di energia interna è nulla, $\Delta U = 0$; pertanto, per il Primo Principio, il bilancio energetico del motore è

$$\Delta U = \sum Q_i + \sum W_i = 0\,. \tag{4.1}$$

Nella (4.1) si è mantenuta la convenzione di considerare positivo sia il calore che il lavoro in ingresso al sistema. Nel seguito useremo talora, in alternativa, gli indici "in" e "out" per indicare le quantità di lavoro e calore rispettivamente in ingresso e in uscita dal motore.
Affinché il dispositivo ciclico si possa considerare un motore, è necessario che la quantità netta di lavoro svolto superi la quantità netta di lavoro subito per ogni ciclo,

$$|W_{\rm out}| - |W_{\rm in}| > 0\,, \tag{4.2}$$

e pertanto, per soddisfare il Primo Principio espresso dalla (4.1), che la quatità netta di calore assorbito superi la quantità netta di calore ceduto per ogni ciclo,

$$|Q_{\rm in}| - |Q_{\rm out}| > 0\,. \tag{4.3}$$

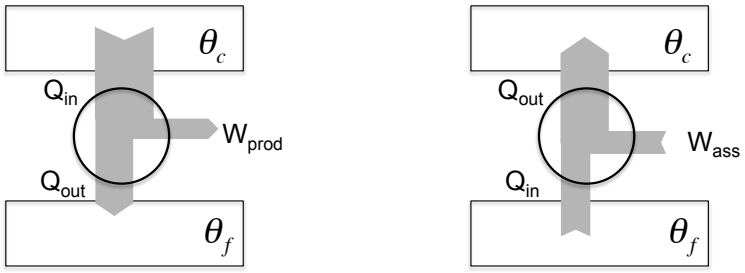

Figura 4.1: Rappresentazione schematica dei flussi di energia di un motore termico ciclico (a sinistra) e di un frigorifero (a destra) operanti tra due serbatoi alle temperature $\theta_c > \theta_f$. I rettangoli rappresentano i serbatoi, la circonferenza rappresenta la macchina ciclica.

La quantità netta di lavoro utile prodotto dal motore in un ciclo è pertanto

$$|W_{\text{prod}}| = |W_{\text{out}}| - |W_{\text{in}}| = |Q_{\text{in}}| - |Q_{\text{out}}| \,. \tag{4.4}$$

Il *rendimento* di un motore termico è così definito:

$$\eta \;=\; \frac{|W_{\text{prod}}|}{|\,Q_{\text{in}}|} \;=\; \frac{|\,Q_{\text{in}}| - |\,Q_{\text{out}}|}{|\,Q_{\text{in}}|} \;=\; 1 \;-\; \frac{|\,Q_{\text{out}}|}{|\,Q_{\text{in}}|} \,. \tag{4.5}$$

Per focalizzare l'attenzione sulle caratteristiche fondamentali, è utile schematizzare un motore termico come un dispositivo che assorbe calore $|Q_{\text{in}}| = |Q_{\text{c}}|$ da un solo serbatoio a temperatura elevata θ_c e cede calore $|Q_{\text{out}}| = |Q_{\text{f}}|$ ad un solo serbatoio a temperatura inferiore θ_f, per cui $\theta_c > \theta_f$ (Fig. 4.1, a sinistra).
Per serbatoio termico si intende un sistema di capacità termica così grande da poter considerare completamente trascurabili le variazioni del suo stato termodinamico dovute a scambi di calore con altri sistemi. Un serbatoio termico mantiene quindi inalterata la sua temperatura.
La considerazione di due soli serbatoi non è limitativa per quanto riguarda l'enunciato del Secondo Principio e lo studio delle sue conseguenze. Dal punto di vista tecnico e storico è pienamente giustificata dal fatto che nel motore classico a vapore gli scambi di calore avvengono nelle due fasi di evaporazione e condensazione dell'acqua, che corrispondono a trasformazioni che sono contemporaneamente isobare e isoterme.

4.1.2 Macchine frigorifere cicliche e pompe di calore

Una macchina frigorifera è un dispositivo in grado di asportare calore da un sistema facendo subire ad una sostanza (generalmente un fluido) una trasformazione termodinamica ciclica. Anche una macchina frigorifera, come un motore termico, assorbe e cede energia sotto forma sia di calore che di lavoro. Il bilancio energetico per un ciclo è sempre espresso dalla (4.1).

Nel caso della macchina frigorifera la schematizzazione in termini di due serbatoi è particolarmente realistica. Un frigorifero è un dispositivo che assorbe calore $|Q_{\text{in}}| = |Q_{\text{f}}|$ da un ambiente a temperatura bassa θ_f e cede calore $|Q_{\text{out}}| = |Q_{\text{c}}|$ ad un ambiente a temperatura superiore θ_c, tipicamente la temperatura ambiente (Fig. 4.1, a destra).
Durante ogni ciclo il frigorifero assorbe una quantità netta di lavoro

$$|W_{\text{ass}}| = |W_{\text{in}}| - |W_{\text{out}}| \,. \tag{4.6}$$

Poiché in un ciclo $\Delta U = 0$, il Primo Principio richiede che

$$|Q_{\text{out}}| \;=\; |Q_{\text{in}}| \;+\; |W_{\text{ass}}| \,. \tag{4.7}$$

L'*efficienza di una macchina frigorifera* è il rapporto tra il calore asportato dal sistema da raffreddare e il lavoro netto assorbito:

$$\omega_{\text{fri}} = \frac{|Q_{\text{in}}|}{|W_{\text{ass}}|} = \frac{|Q_{\text{in}}|}{|Q_{\text{out}}| - |Q_{\text{in}}|} . \tag{4.8}$$

Una **pompa di calore** non è altro che una macchina frigorifera che preleva calore $|Q_{\text{in}}|$ a bassa temperatura dall'esterno di un edificio e cede calore $|Q_{\text{out}}|$ a temperatura più elevata all'interno dell'edificio. Il *coefficiente di prestazione di una pompa di calore* è il rapporto tra il calore ceduto all'ambiente da riscaldare e il lavoro netto assorbito:

$$\omega_{\text{cal}} = \frac{|Q_{\text{out}}|}{|W_{\text{ass}}|} = \frac{|Q_{\text{out}}|}{|Q_{\text{out}}| - |Q_{\text{in}}|} . \tag{4.9}$$

4.2 Enunciati del Secondo Principio

Il Secondo Principio fu enunciato indipendentemente in due forme diverse da Clausius nel 1850 e da W. Thomson, lord Kelvin, nel 1851.

Secondo Principio: enunciato di Kelvin

> *Non è possibile realizzare una trasformazione ciclica il cui unico risultato sia la trasformazione in lavoro di calore prelevato da un unico serbatoio.*

L'enunciato di Kelvin (Fig. 4.2, a sinistra) stabilisce l'impossibilità di realizzare un motore termico con rendimento $\eta = 1$ (cioè con $|Q_{\text{out}}| = 0$). Il rendimento di qualsiasi motore termico reale è $\eta < 1$.

Secondo Principio: enunciato di Clausius

> *Non è possibile realizzare una trasformazione ciclica il cui unico risultato sia il trasferimento di calore da un sistema ad una determinata temperatura ad un altro sistema a temperatura superiore.*

L'enunciato di Clausius (Fig. 4.2, a destra) stabilisce l'impossibilità di realizzare una macchina frigorifera che non assorba lavoro da fonti esterne (cioè con $|W_{\text{ass}}| = 0$). L'efficienza ω è sempre un numero finito.

Equivalenza dei due enunciati

È facile dimostrare, con semplici argomenti logici, che i due enunciati di Kelvin e di Clausius del Secondo Principio sono equivalenti.
Se l'enunciato di Kelvin fosse falso, sarebbe possibile realizzare un motore a rendimento $\eta = 1$. Il lavoro prodotto potrebbe essere utilizzato per far funzionare un frigorifero. Il risultato combinato delle due macchine sarebbe un dispositivo che vìola l'enunciato di Clausius.
Se l'enunciato di Clausius fosse falso, sarebbe possibile effettuare un trasferimento di calore da un serbatoio freddo ad uno caldo senza necessità di lavoro dall'esterno. Il calore così trasferito potrebbe essere utilizzato per far funzionare un motore termico. Il risultato combinato delle due macchine sarebbe un dispositivo che vìola l'enunciato di Kelvin.

Irreversibilità dei processi naturali

Gli enunciati di Kelvin e di Clausius possono essere immediatamente interpretati in termini di irreversibilità dei processi che avvengono spontaneamente in natura.

L'esperienza mostra che è sempre possibile trasformare integralmente lavoro in calore ceduto ad un unico serbatoio (ad esempio dissipando lavoro per attrito oppure nell'effetto Joule dei circuiti elettrici). L'*enunciato di Kelvin* stabilisce che la dissipazione di lavoro in calore è un processo irreversibile (Fig. 4.2, a sinistra).

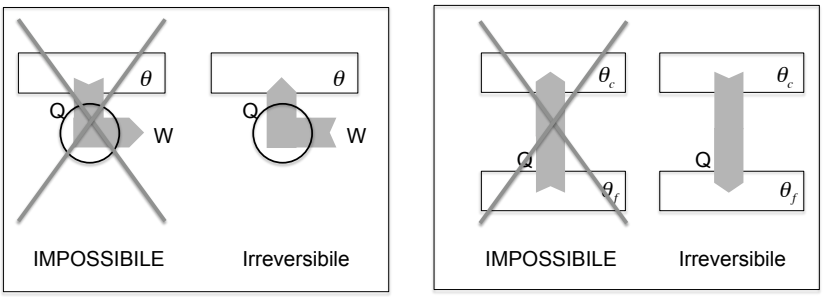

Figura 4.2: Secondo Principio della Termodinamica: rappresentazione schematica degli enunciati di Kelvin (a sinistra) e di Clausius (a destra).

L'esperienza mostra che il calore fluisce spontaneamente da un corpo ad una data temperatura ad un corpo a temperatura inferiore. L'*enunciato di Clausius* stabilisce che il flusso di calore da un corpo caldo a un corpo freddo è un processo irreversibile (Fig. 4.2, a destra).

Più in generale è possibile dimostrare che, come conseguenza del Secondo Principio, tutti i fenomeni che avvengono spontaneamente in natura sono irreversibili. Alcuni esempi:

- trasformazioni di lavoro meccanico o elettrico in calore o energia interna di un serbatoio;
- espansioni di gas contro pressioni inferiori;
- trasferimenti spontanei di calore tra sistemi differenti o all'interno dello stesso sistema;
- reazioni chimiche;
- processi di diffusione.

Un'analisi dettagliata si può trovare, ad esempio, in Zemansky, Cap. 8.

4.3 Ciclo di Carnot e Teorema di Carnot

Nella sua indagine teorica sul rendimento dei motori termici, Sadi Carnot (1753-1823) fissò l'attenzione sui motori che scambiano calore con solo due serbatoi, uno ad alta temperatura θ_c, l'altro a bassa temperatura θ_f (come abbiamo già osservato, non si tratta di un'ipotesi astratta, in quanto i motori a vapore operano realmente tra due temperature). Fece inoltre la distinzione tra trasformazioni reversibili e trasformazioni non reversibili, e fissò l'attenzione in particolare sulle proprietà dei motori reversibili.

4.3.1 Ciclo di Carnot

Generalizzando, si chiama *Ciclo di Carnot* qualsiasi trasformazione termodinamica ciclica

a) reversibile (cioè quasi-statica e priva di attriti),
b) che coinvolga due soli serbatoi termici,

indipendentemente dal tipo di sistema che la subisce.

Un ciclo di Carnot è necessariamente costituito da quattro trasformazioni:

a) due isoterme reversibili alle temperature θ_c e θ_f, durante le quali il sistema scambia calore con i due serbatoi,
b) due adiabatiche reversibili, durante le quali il sistema non scambia calore con l'ambiente.

La rappresentazione nel piano pV di un ciclo di Carnot dipende dal tipo di sostanza che lo subisce. Nel caso particolare dei *gas ideali*, le curve isoterme reversibili e adiabatiche reversibili hanno il ben noto andamento pV = costante e pV^γ = costante, rispettivamente ($\gamma = c_p/c_v$ è il rapporto

tra i calori specifici a pressione e a volume costante, e vale rispettivamente 5/3 e 7/5 per i gas monoatomici e biatomici).
Essendo reversibile, un ciclo di Carnot può essere percorso in verso orario nel piano pV (ciclo motore) o in verso antiorario (ciclo frigorifero).
Come vedremo una volta introdotta la temperatura termodinamica assoluta T e la funzione di stato entropia S, il ciclo di Carnot ha una forma particolarmente semplice nel piano TS.

Essendo costituito da trasformazioni reversibili, il ciclo di Carnot è un ciclo ideale, praticamente irrealizzabile. Esso rappresenta però uno strumento fondamentale per lo studio della termodinamica e può comunque talora essere approssimato nella pratica con buona precisione.

4.3.2 Teorema di Carnot

Tutti i cicli termici reversibili che operano tra due serbatoi termici (a temperature θ_c e θ_f) hanno lo stesso rendimento, indipendentemente dalla sostanza che costituisce il sistema termodinamico.

Il teorema fu originariamente dimostrato da Carnot, nell'ambito della teoria del calorico, come conseguenza dell'impossibilità del cosiddetto "moto perpetuo", cioè, in termini moderni, dell'impossibilità della creazione di energia dal nulla.
Nel 1850 Clausius dimostrò il teorema come conseguenza del Secondo Principio. La dimostrazione si fa considerando due cicli di Carnot qualsiasi, A e B, operanti come motori tra gli stessi due serbatoi. Supponiamo che il teorema di Carnot non sia vero, e ad esempio il ciclo motore A abbia rendimento maggiore del ciclo motore B ($\eta_A > \eta_B$). Poiché i cicli sono per ipotesi reversibili, si potrebbe allora far girare a rovescio il ciclo B con rendimento minore. Il dispositivo globale risultante violerebbe il Secondo Principio.

4.3.3 Temperatura termodinamica assoluta

Secondo il teorema di Carnot, per qualsiasi sistema termodinamico il rendimento di un ciclo reversibile che scambia calore con due serbatoi dipende solo dalle temperature θ_c e θ_f dei due serbatoi:

$$\eta_{\text{rev}} \;=\; 1 - \frac{|Q_f|}{|Q_c|} \;=\; f(\theta_c, \theta_f)\,. \tag{4.10}$$

Ciò significa che il rapporto $|Q_f|/|Q_c|$ è funzione delle due temperature θ_f e θ_c:

$$\frac{|Q_f|}{|Q_c|} \;=\; \phi(\theta_c, \theta_f)\,. \tag{4.11}$$

W. Thomson, lord Kelvin, dimostrò che questo fatto poteva servire per introdurre una nuova scala di temperatura, la scala termodinamica assoluta, che usa come proprietà termometrica il calore scambiato da qualsiasi sistema durante un ciclo di Carnot.
Per dimostrarlo, è utile considerare tre serbatoi alle temperature $\theta_1, \theta_2, \theta_3$. Tra ogni coppia di serbatoi opera un ciclo di Carnot, e per la (4.11)

$$\frac{|Q_1|}{|Q_2|} = \phi(\theta_1, \theta_2)\,, \quad \frac{|Q_2|}{|Q_3|} = \phi(\theta_2, \theta_3)\,, \quad \frac{|Q_1|}{|Q_3|} = \phi(\theta_1, \theta_3)\,. \tag{4.12}$$

Moltiplicando le prime due equazioni e semplificando $|Q_2|$ si ottiene

$$\phi(\theta_1, \theta_2)\,\phi(\theta_2, \theta_3) = \phi(\theta_1, \theta_3)\,, \tag{4.13}$$

da cui

$$\phi(\theta_1, \theta_2) = \frac{\phi(\theta_1, \theta_3)}{\phi(\theta_2, \theta_3)}\,. \tag{4.14}$$

Poiché la (4.14) deve essere valida per qualsiasi valore di θ_3, le funzioni a numeratore e denominatore si possono fattorizzare come prodotti di una nuova funzione $T(\theta)$:

$$\phi(\theta_1, \theta_3) = T(\theta_1)\, T(\theta_3)\,, \qquad \phi(\theta_2, \theta_3) = T(\theta_2)\, T(\theta_3)\,, \tag{4.15}$$

per cui infine, dalle (4.12), (4.14) e (4.15), si ha

$$\frac{|Q_1|}{|Q_2|} = \phi(\theta_1, \theta_2) = \frac{T(\theta_1)\, T(\theta_3)}{T(\theta_2)\, T(\theta_3)} = \frac{T(\theta_1)}{T(\theta_2)}\,. \tag{4.16}$$

La funzione $T(\theta)$ consente di stabilire una nuova scala di temperatura.
La temperatura termodinamica assoluta T è definita operativamente dalle due proprietà:

a) $T_f/T_c = |\,Q_f|\,/\,|\,Q_c|$ in un qualunque ciclo di Carnot;
b) T =273.16 K al punto triplo dell'acqua.

La temperatura termodinamica assoluta

- non può assumere valori negativi;
- è indipendente dalla sostanza termometrica.

La scala delle temperature assolute T coincide con la scala del gas ideale θ nell'intervallo di temperature in cui quest'ultima può essere utilizzata. Infatti, se si considera un ciclo di Carnot di un gas ideale compreso tra due isoterme reversibili alle temperature θ_1 e θ_2 e due adiabatiche reversibili, è facile verificare che $|Q_1|/|Q_2| = \theta_1/\theta_2$, da cui si ricava $T_1/T_2 = \theta_1/\theta_2$.

(?) Si dimostri esplicitamente la relazione $|Q_1|/|Q_2| = \theta_1/\theta_2$ per il ciclo di Carnot di un gas ideale.

Essendo indipendente dalla sostanza termometrica, la scala assoluta ha validità universale.

Il rendimento di un ciclo di Carnot può essere espresso in modo semplice in funzione delle temperature termodinamiche assolute dei due serbatoi. Per il ciclo termico, il ciclo frigorifero e la pompa di calore si ha, rispettivamente,

$$\eta \;=\; 1 \;-\; \frac{T_f}{T_c}\,, \qquad \omega_{\rm fri} \;=\; \frac{T_f}{T_c - T_f}\,, \qquad \omega_{\rm cal} \;=\; \frac{T_c}{T_c - T_f}\,. \tag{4.17}$$

4.3.4 Teorema di Carnot e cicli irreversibili

Il teorema di Carnot può essere esteso al confronto tra cicli reversibili e cicli non reversibili che operano tra due temperature T_c e T_f.

> *Tra tutti i possibili cicli che operano tra due serbatoi termici (a temperature T_c e T_f), i cicli non reversibili hanno rendimento inferiore a quello dei cicli reversibili.*

La dimostrazione si fa considerando due cicli A e B operanti tra gli stessi due serbatoi, con A irreversibile e B reversibile. Supponiamo per assurdo che il ciclo irreversibile A abbia rendimento maggiore del ciclo reversibile B ($\eta_A > \eta_B$). Poiché B è per ipotesi reversibile, lo si può far girare a rovescio. È facile vedere che il dispositivo risultante violerebbe il Secondo Principio.

La (4.17) va quindi generalizzata, sostituendo il segno = (valido solo per le trasformazioni reversibili) con il segno $\leq$.

- Per un *motore termico*, il rendimento η è limitato superiormente dalla relazione

$$\eta \;=\; \frac{|W_{\rm prod}|}{|Q_{\rm in}|} \;\leq\; 1 \;-\; \frac{T_f}{T_c}\,. \tag{4.18}$$

  Poiché T_f è tipicamente la temperatura ambiente, il rendimento η può essere aumentato solo aumentando la temperatura della sorgente calda T_c.

(?) Si ponga $T_f = 293\,\mathrm{K}$ e si grafichi $\eta_{\max}$ in funzione di T_c.

- Per un *frigorifero* l'efficienza è limitata superiormente dalla relazione

$$\omega_{\mathrm{fri}} = \frac{|Q_{\mathrm{in}}|}{|W_{\mathrm{ass}}|} \leq \frac{T_f}{T_c - T_f}\,, \tag{4.19}$$

dove T_c è tipicamente la temperatura ambiente.

(?) Si calcoli l'efficienza massima di un ciclo frigorifero che mantiene un freezer a $T_f = 253\,\mathrm{K}$ in un ambiente a $T_c = 293\,\mathrm{K}$.

(?) Si ponga $T_c = 293\,\mathrm{K}$ e si grafichi l'efficienza massima in funzione di T_f. Quanto vale l'efficienza massima per $T_f = 1\,\mathrm{K}$? e per $T_f = 0.1\,\mathrm{K}$?

L'efficienza di un frigorifero si riduce man mano che si riduce la temperatura T_f del sistema da raffreddare. Questo fatto rende problematico il raggiungimento di temperature molto basse.

- Per una *pompa di calore* il coefficiente di prestazione è limitato superiormente dalla relazione

$$\omega_{\mathrm{cal}} = \frac{|Q_{\mathrm{out}}|}{|W_{\mathrm{ass}}|} \leq \frac{T_c}{T_c - T_f}\,, \tag{4.20}$$

dove T_c è la temperatura dell'ambiente da riscaldare (tipicamente $T_c \simeq 293\,\mathrm{K}$);

(?) Si ponga la temperatura dell'ambiente da riscaldare al valore $T_c = 293\,\mathrm{K}$ e si grafichi il coefficiente di prestazione massimo in funzione della temperatura esterna T_f.

4.4 Entropia

Le conclusioni del teorema di Carnot furono sviluppate e generalizzate da Clausius fino ad arrivare all'introduzione di una nuova funzione di stato, l'entropia. Per comprendere il significato della teoria di Clausius è utile partire dal caso semplice dei cicli operanti tra due temperature, per poi passare al caso generale.

4.4.1 Teorema di Clausius, caso particolare

Fissiamo l'attenzione sui cicli operanti tra due soli serbatoi, alle temperature rispettivamente T_1 e T_2, con $T_1 < T_2$.
Come abbiamo visto, per i cicli reversibili

$$\frac{|Q_1^r|}{|Q_2^r|} = \frac{|T_1|}{|T_2|} \quad \Rightarrow \quad \frac{|Q_1^r|}{|T_1|} = \frac{|Q_2^r|}{|T_2|}\,. \tag{4.21}$$

Se teniamo in conto anche il segno delle quantità di calore (positivo se in ingresso, negativo se in uscita dal sistema che subisce la trasformazione ciclica), poiché Q_1^r e Q_2^r hanno segni opposti, dalla (4.21) si ottiene

$$\frac{Q_1^r}{T_1} + \frac{Q_2^r}{T_2} = 0 \qquad \text{(ciclo reversibile)}\,. \tag{4.22}$$

Consideriamo ora un motore ciclico non reversibile, e supponiamo che assorba dal serbatoio caldo una quantità di calore Q_2 uguale alla quantità di calore Q_2^r assorbita dal motore reversibile. Dal fatto che $\eta_{\mathrm{irr}} < \eta_{\mathrm{rev}}$ è facile vedere che deve essere

$$\frac{|Q_1|}{|Q_2|} > \frac{|Q_1^r|}{|Q_2^r|} = \frac{|T_1|}{|T_2|} \quad \Rightarrow \quad \frac{|Q_1|}{|T_1|} > \frac{|Q_2|}{|T_2|}\,. \tag{4.23}$$

Consideriamo un frigorifero ciclico non reversibile, e supponiamo che il calore assorbito dal serbatoio freddo Q_1 sia uguale al calore assorbito dal motore reversibile Q_1^r. Dal fatto che $\omega_{\mathrm{irr}} < \omega_{\mathrm{rev}}$ è facile vedere che deve essere

$$\frac{|Q_1|}{|Q_2|} < \frac{|Q_1^r|}{|Q_2^r|} = \frac{|T_1|}{|T_2|} \quad \Rightarrow \quad \frac{|Q_1|}{|T_1|} < \frac{|Q_2|}{|T_2|}\,. \tag{4.24}$$

Se ora teniamo conto dei segni delle quantità di calore (che sono opposti nel caso del motore e del frigorifero), dalle (4.23) e (4.24) si ottiene

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} < 0 \qquad \text{(ciclo irreversibile)}\,. \tag{4.25}$$

4.4.2 Teorema di Clausius, caso generale

L'uguaglianza (4.22) e la disuguaglianza (4.25) possono essere generalizzate al caso di un sistema termodinamico che subisce una qualsiasi trasformazione ciclica, scambiando calore con l'ambiente circostante a differenti possibili temperature.
Consideriamo inizialmente un sistema M interagente con un numero finito di altri sistemi, assimilabili a serbatoi di capacità termica infinita. Indichiamo con Q_i la quantità di calore scambiata dal sistema M con il serbatoio i-mo alla temperatura T_i. Ricordiamo che Q_i è positivo o negativo a seconda che M assorba o ceda calore.
Si dimostra, come conseguenza del Secondo Principio, che

$$\bigcirc\!\!\sum_i \left(\frac{Q_i}{T_i}\right) \;\leq\; 0\,, \tag{4.26}$$

dove il simbolo $\bigcirc$ indica una sommatoria su una trasformazione ciclica. Il segno = vale solo se la trasformazione ciclica è reversibile. Si tenga ben presente che nella (4.26) T_i indica la temperatura del serbatoio i-mo. Solo se la trasformazione è reversibile T_i è anche temperatura del sistema.

La (4.26) può facilmente essere generalizzata al caso continuo, in cui realisticamente il sistema M scambia quantità infinitesime di calore $đQ$ a temperature differenti con l'ambiente circostante:

$$\oint \left(\frac{đQ}{T}\right) \;\leq\; 0\,, \tag{4.27}$$

dove il simbolo $\oint$ indica l'integrale su un un cammino chiuso. Anche nella (4.27) il segno = vale solo se la trasformazione ciclica è reversibile. E anche nella (4.27) T indica la temperatura della parte di ambiente da cui il sistema assorbe la quantità di calore $đQ$. Solo se la trasformazione è reversibile T è anche temperatura del sistema.

4.4.3 Dimostrazione del teorema di Clausius

Consideriamo un sistema M che subisce una trasformazioni ciclica, reversibile o irreversibile. Durante la trasformazione ciclica il sistema scambia calore con una sequenza di serbatoi a temperature $T_1, T_2, \ldots, T_N$ (Fig. 4.3). Indichiamo con Q_i il calore scambiato con il serbatoio alla temperatura T_i; Q_i sarà positivo o negativo a seconda che sia entrante in M o uscente da M.
Poiché siamo interessati a generalizzare le relazioni (4.22) e (4.25), vogliamo verificare il segno dell'espressione

$$\bigcirc\!\!\sum_i \left(\frac{Q_i}{T_i}\right)\,. \tag{4.28}$$

Allo scopo, introduciamo un sistema ausiliario, costituito da un serbatoio a temperatura T_0 collegato a ciascuno dei serbatoi T_i da un ciclo di Carnot (per definizione reversibile). Dimensioniamo e facciamo funzionare i cicli di Carnot in modo che restituiscano o assorbano da ciascuno dei serbatoi T_i esattamente la quantità di calore Q_i ceduta o acquistata dal sistema M.
Sfruttando per ognuno dei cicli di Carnot la proprietà (4.22), e tenendo opportunamente conto dei segni, si può collegare la quantità totale di calore Q_0 che i cicli di Carnot assorbono dal serbatoio T_0 alle quantità di calore Q_i assorbite dal sistema M:

$$Q_0 = \sum_i Q_{0i} = T_0 \sum_i \left(\frac{Q_i}{T_i}\right)\,, \tag{4.29}$$

(dove si è omesso per brevità il simbolo $\bigcirc$ sulla sommatoria di destra).

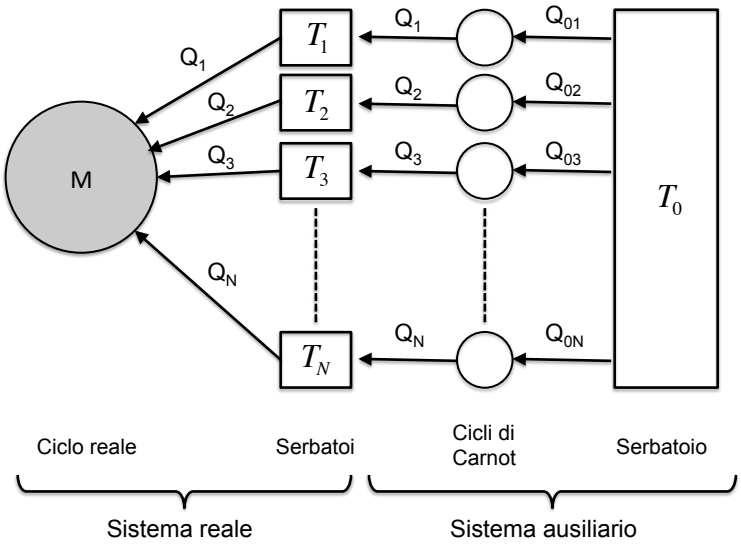

Figura 4.3: Schema a supporto della dimostrazione del teorema di Clausius nel caso discreto in cui il sistema M scambia calore con un numero finito N di serbatoi a diverse temperature T_i.

Considerando ora il sistema globale (reale + ausiliario), il risultato globale dell'insieme di trasformazioni cicliche è

- l'assorbimento netto della quantità di calore Q_0 da un solo serbatoio a temperatura T_0 (i serbatoi T_i sono stati tutti ripristinati allo stato iniziale),
- l'assorbimento di una quantità totale di lavoro W, somma algebrica dei lavori subiti dal sistema M e dai singoli cicli di Carnot.

Tenendo conto del Primo Principio (l'energia interna non varia nella trasformazione ciclica globale) e della (4.29) si ha

$$\Delta U = Q_0 + W = 0 \quad \Rightarrow \quad T_0 \sum_i \left(\frac{Q_i}{T_i} \right) + W = 0 \,. \tag{4.30}$$

Per il Secondo Principio $W \geq 0$. Infatti, se fosse $W < 0$, si avrebbe un sistema che globalmente produce lavoro a spese di calore estratto da un solo serbatoio. Pertanto, imponendo $W \geq 0$ nella (4.30), si ottiene la (4.26):

$$\bigcirc \sum_i \left(\frac{Q_i}{T_i} \right) \;\leq\; 0 \,. \tag{4.31}$$

L'artificio dei serbatoi T_i a capacità termica infinita (cioè che non cambiano la temperatura a seguito degli scambi di calore) può essere superato scomponendo le quantità finite di calore Q_i in somme di quantità infinitesime $đQ$, per cui la sommatoria della (4.31) si trasforma nell'integrale della (4.27):

$$\oint \left(\frac{đQ}{T} \right) \;\leq\; 0 \,. \tag{4.32}$$

Se il ciclo subito dal sistema M è *reversibile*, allora la (4.32) deve valere anche se tutte le quantità di calore cambiano di segno. Deve pertanto essere

$$\oint \left(\frac{đQ}{T} \right) \;=\; 0 \qquad \text{(per ciclo reversibile.)} \tag{4.33}$$

Se il ciclo è reversibile, le temperature che compaiono nella (4.33) si riferiscono anche al sistema oltre che ai serbatoi.

4.4.4 Uguaglianza di Clausius. La funzione di stato entropia

Come abbiamo visto, per un sistema che subisce una trasformazione ciclica reversibile, nella (4.27) vale il segno di uguale:

$$\oint \left(\frac{đQ}{T}\right)_{\text{rev}} = 0 \,, \tag{4.34}$$

dove T rappresenta la temperatura del sistema.
Come conseguenza della (4.34), dati due qualsiasi stati A e B di un sistema termodinamico, l'integrale

$$\int_A^B \left(\frac{đQ}{T}\right)_{\text{rev}}$$

dipende solo dagli stati iniziale e finale A e B e non dagli stati intermedi. È pertanto possibile definire una nuova funzione di stato, l'*entropia*, la cui variazione nel passare dallo stato A allo stato B è data da

$$\Delta S = S_B - S_A = \int_A^B \left(\frac{đQ}{T}\right)_{\text{rev}} \,. \tag{4.35}$$

Dimensionalmente l'entropia è il rapporto tra un'energia e una temperatura: l'unità di misura dell'entropia è perciò il *joule su kelvin* ($\mathrm{J\,K^{-1}}$). Si noti che l'entropia, come l'energia, è definita dalla (4.35) a meno di una costante additiva. Attribuito arbitrariamente un valore all'entropia di un sistema in un qualsiasi stato A, l'entropia del sistema in tutti gli altri stati è univocamente definita dalla (4.35).

4.4.5 L'entropia come coordinata termodinamica

Lo stato termodinamico di un sistema semplice è generalmente individuato dal valore di due coordinate termodinamiche, ad esempio pV, oppure TV, oppure pT. Anche l'energia interna U e l'entropia S, essendo funzioni di stato, possono essere utilizzate come coordinate termodinamiche. Lo stato termodinamico di un sistema semplice può pertanto essere individuato anche da coppie di coordinate del tipo UV oppure ST.

In qualsiasi trasformazione *adiabatica reversibile* l'integrale $\int (đQ/T)$ è nullo e pertanto l'entropia rimane costante. Un'adiabatica reversibile è pertanto una trasformazione *isoentropica*.
Un *ciclo di Carnot* è costituito da due isoterme reversibili e due adiabatiche reversibili. Se utilizziamo come coordinate termodinamiche T e S (temperatura ed entropia), il grafico del ciclo di Carnot ha la stessa forma, un rettangolo nel piano TS, per qualsiasi sostanza.

Come abbiamo visto in precedenza, il lavoro di compressione fatto reversibilmente su un sistema può essere espresso come $(đW)_{\text{rev}} = -p\, dV$.
L'uso della funzione di stato entropia consente di esprimere anche il calore assorbito reversibilmente in forma analoga: $(đQ)_{\text{rev}} = T\, dS$.
Il Primo principio può quindi essere espresso nel modo seguente:

$$dU = đQ + đW \,, \qquad \Delta U = Q + W \qquad \text{sempre} \tag{4.36}$$

$$dU = T\, dS - p\, dV \,, \qquad \Delta U = \int_i^f T\, dS - \int_i^f p\, dV \qquad \text{trasf. reversibili} \tag{4.37}$$

4.4.6 Entropia e processi irreversibili

La disuguaglianza di Clausius (4.27) riguarda le trasformazioni cicliche. Una volta introdotta la funzione di stato entropia, possiamo ricavare dalla disuguaglianza di Clausius un'importante relazione che riguarda qualsiasi trasformazione non ciclica.
Consideriamo una trasformazione qualsiasi che collega due stati di equilibrio, iniziale e finale, di un sistema ($i \to f$) e una seconda trasformazione, questa sicuramente reversibile, che riporta il sistema allo stato iniziale ($f \to i$).

L'integrale di ciclo della (4.27) può essere decomposto nella somma di due integrali:

$$\int_i^f \frac{đQ}{T} + \int_f^i \left(\frac{đQ}{T}\right)_{\text{rev}} \leq 0 . \tag{4.38}$$

Si tenga sempre presente che nel primo integrale la temperatura T si riferisce all'ambiente circostante il sistema; solo nelle trasformazioni reversibili la temperatura del sistema è uguale a quella dell'ambiente.
Il secondo integrale può essere sostituito facendo uso della definizione di variazione di entropia (4.35), ottenendo infine per la generica trasformazione $i \to f$

$$\int_i^f \frac{đQ}{T} \leq S(f) - S(i) = \Delta S . \tag{4.39}$$

Si noti che, poiché l'entropia è funzione di stato, la variazione ΔS di entropia di un sistema durante una trasformazione da uno stato iniziale i ad uno stato finale f non dipende dal tipo di trasformazione (reversibile o irreversibile) né dagli stati intermedi.
Per calcolare ΔS è necessario riferirsi ad una qualsiasi trasformazione *reversibile* che colleghi i ad f, e su di essa eseguire l'integrale $\int (đQ/T)_{\text{rev}}$ (dove T è la temperatura del sistema).

Una conseguenza molto importante della relazione (4.39) si ha quando il sistema è isolato, per cui non scambia né calore né lavoro con l'ambiente circostante. In tal caso, poiché $đQ = 0$, l'integrale della (4.39) si annulla, per cui

$$\Delta S = S_f - S_i \geq 0 \qquad \text{(sistema isolato)} . \tag{4.40}$$

In altri termini, un sistema isolato che si trovi inizialmente in uno stato iniziale di equilibrio i può passare ad uno stato finale di equilibrio f solo è soddisfatta la (4.40), cioè se l'entropia non diminuisce.
Se la trasformazione $i \to f$ è *reversibile*, l'entropia non può diminuire neppure per la trasformazione contraria $f \to i$, per cui:

$$\Delta S = S_f - S_i = 0 \qquad \text{(sist. isolato, trasf. reversibile)} . \tag{4.41}$$

Poiché tutti i processi naturali sono irreversibili, la (4.40) implica che l'entropia dei sistemi isolati non può diminuire a seguito di qualsiasi trasformazione spontanea. Può solo aumentare, o al più rimanere costante. Questa affermazione rappresenta la *legge di aumento dell'entropia*.

Per un sistema non isolato, la variazione di entropia può essere positiva, nulla o negativa, a seconda della trasformazione. L'insieme costituito dal sistema e dal suo ambiente è invece un sistema isolato, per cui, per una trasformazione spontanea, vale la relazione globale

$$\Delta S_{\text{sist}} + \Delta S_{\text{amb}} > 0 . \tag{4.42}$$

4.4.7 Aumento dell'entropia e degrado dell'energia

Il Primo Principio impone un vincolo alle trasformazioni termodinamiche: in un sistema isolato sono possibili solo quelle trasformazioni per le quali l'energia totale si conserva.
Il Secondo Principio impone un vincolo ulteriore: in un sistema isolato sono possibili solo le trasformazioni per le quali l'entropia non diminuisce. Per le trasformazioni ideali reversibili, l'entropia di un sistema isolato si conserva; per le trasformazioni reali irreversibili l'entropia di un sistema isolato aumenta. La legge di aumento dell'entropia nei sistemi isolati costituisce un criterio generale di evoluzione dei processi fisici.

All'aumento di entropia di un sistema isolato è associato un *degrado dell'energia*. Consideriamo una trasformazione da uno stato iniziale i ad uno stato finale f. Il *lavoro perduto* W_p, cioè la differenza tra:

a) il lavoro che si sarebbe potuto ottenere se la trasformazione $i \to f$ fosse stata fatta in modo perfettamente reversibile, e

b) il lavoro ottenuto dalla trasformazione reale irreversibile, è

$$W_p \;=\; W_{\rm rev} \;-\; W_{\rm irr} \;=\; T_0\;\Delta S\;, \tag{4.43}$$

dove T_0 è la temperatura più bassa a disposizione, ΔS è la variazione di entropia del sistema isolato.

Parte II

Termodinamica macroscopica dell'equilibrio

Nella Parte I sono stati richiamati i Principi della Termodinamica seguendo il tradizionale approccio basato sullo studio delle trasformazioni cicliche.

In questa Parte II affronteremo lo studio della Termodinamica macroscopica dell'equilibrio da un punto di vista più generale, basato sul formalismo delle coordinate sviluppato da J. W. Gibbs a fine Ottocento.

La trattazione sarà basata su un approccio assiomatico relativamente recente, sviluppato da L. Tisza e H. B. Callen, che consente una formulazione matematicamente elegante e facilmente adattabile ai diversi campi di applicazione della Termodinamica.

Verranno introdotte le funzioni termodinamiche entalpia, energia libera di Helmholtz ed energia libera di Gibbs e discusse le condizioni di equilibrio dei sistemi termodinamici. Saranno introdotte le funzioni risposta e dedotte le relazioni analitiche che le collegano.

La Seconda parte si conclude con lo studio di alcuni processi termodinamici particolarmente importanti e con un'introduzione alla termodinamica chimica.

Capitolo 5

Postulati della termodinamica dell'equilibrio

In questo Capitolo 5 vengono enunciati i postulati si cui si basa l'approccio assiomatico della Termodinamica dell'equilibrio secondo l'impostazione di L. Tisza e H. B. Callen. Ci sono alcune differenze importanti rispetto alla Termodinamica classica dei cicli richiamata nella Parte Prima, in particolare per quanto riguarda la definizione e il ruolo dell'energia interna e della temperatura. La presente impostazione assiomatica focalizza l'attenzione soprattutto sul ruolo dell'entropia.

5.1 Postulato dell'equilibrio

5.1.1 Coordinate termodinamiche

Nell'impostazione assiomatica le coordinate termodinamiche estensive svolgono un ruolo privilegiato. Tali coordinate sono:

- il volume V;
- l'energia interna U, che nell'impostazione assiomatica assume un carattere primitivo;
- la quantità di materia presente nel sistema, misurata dal numero di moli n_i di ciascuno dei componenti;
- le eventuali coordinate generalizzate X^* necessarie per descrivere eventuali proprietà fisiche di interesse termodinamico, ad esempio la magnetizzazione M per i sistemi magnetici e la polarizzazione P per i dielettrici (già introdotte al § 3.4).

Almeno tre coordinate estensive sono necessarie per descrivere lo stato termodinamico di un sistema, comunque semplice: V, U, n.
Prima di introdurre i postulati della Termodinamica assiomatica, è utile fare alcune considerazioni preliminari circa l'energia interna ed i componenti del sistema.

Energia interna

Nella Termodinamica dei cicli l'esistenza dell'energia interna U e la sua conservazione nei sistemi isolati vengono assunte come Primo Principio della Termodinamica (§ 3).
Nella presente trattazione assiomatica l'esistenza dell'energia interna U e la sua conservazione nei sistemi isolati vengono invece considerate come concetti primitivi, riconducibili a considerazioni di natura microscopica, essenzialmente al principio di conservazione dell'energia per le interazioni fondamentali.

L'energia potenziale è sempre definita a meno di una costante additiva, quindi anche U lo è. Operativamente si possono conoscere solo le variazioni ΔU. Tuttavia, per semplicità di notazione, si preferisce indicare l'energia U come valore assoluto, intendendo con ciò l'energia riferita ad un

arbitrario stato di riferimento. È lo stesso tipo di procedimento comunemente usato quando ad esempio si dice che l'energia potenziale elastica di una molla è $E_e = kx^2/2$.

Operativamente, le variazioni di energia interna ΔU relative a due stati di equilibrio di un sistema possono essere determinate misurando il lavoro adiabatico necessario per connettere i due stati. Il calore scambiato può essere valutato come $Q = \Delta U - W$.
Valgono ovviamente le considerazioni fatte al § 3.2 circa i differenziali esatti e non esatti, $dU = đQ + đW$.

Componenti del sistema

Un sistema può avere uno o più componenti. La natura dei componenti dipende dal tipo sistema e dal fenomeno che si vuole descrivere. Facciamo alcuni esempi:

- Gas inerte: i componenti sono le molecole ed è necessario specificare solo un numero n di moli; nel caso di gas monoatomici i componenti sono singoli atomi.
- Sistema a due fasi, ad esempio acqua liquida in presenza del suo vapore: i componenti sono le molecole di acqua, e distingueremo il numero di moli n_1 nella fase liquida dal numero di moli n_2 nella fase vapore.
- Reazione chimica: è necessario specificare i numeri di moli $(n_1, n_2, n_3 \ldots, n_i)$ delle specie chimiche partecipanti alla reazione, reagenti e prodotti. Ad esempio, per la reazione $2H_2 + O_2 \rightleftharpoons 2H_2O$ dovremo specificare i numeri n_1, n_2, n_3 di molecole rispettivamente di idrogeno, di ossigeno e di acqua.
- Radiazione elettromagnetica contenuta in una cavità risonante (ad esempio un corpo nero): come componenti possiamo considerare i fotoni (quanti di energia elettromagnetica).
- Il comportamento degli elettroni in un metallo viene spesso descritto mediante un modello di gas di elettroni liberi: i componenti del sistema termodinamico sono in questo caso gli elettroni.
- Materiale radioattivo: isotopi diversi della stessa specie atomica hanno generalmente comportamento diverso; i componenti del sistema sono i diversi isotopi.

È utile ricordare che la mole (mol) è la quantità di sostanza di un sistema che contiene tante entità elementari quanti sono gli atomi in 0.012 kg di carbonio 12. Quando si usa la mole è necessario specificare la natura delle entità elementari cui ci si riferisce: n mol di atomi, di molecole, di elettroni, etc. Il numero di entità elementari in 1 mol è il numero di Avogadro, $N_0 \simeq 6.022 \times 10^{23}$.

Il numero di moli n_i dei diversi componenti è necessario per caratterizzare le dimensioni del sistema termodinamico.
Nei sistemi ad un solo componente, le variazioni di n sono connesse all'eventuale scambio di materia con l'ambiente circostante, oppure alla creazione o distruzione dei componenti stessi (ad esempio nel caso di un gas di fotoni).
Nei sistemi a più componenti, le variazioni del numero di moli $n_1, n_2, n_3 \ldots, n_i$ servono ancora a descrivere gli eventuali scambi con l'ambiente, ma anche il procedere di reazioni chimiche, fenomeni di trasporto, transizioni di fase.

5.1.2 Equilibrio termodinamico

> **Postulato I**: I sistemi termodinamici possono trovarsi in stati di equilibrio, completamente caratterizzati dai valori delle variabili estensive $U, V, \{n_i\}, \{X_j^*\}$.

Le coordinate termodinamiche *estensive* individuano completamente lo stato termodinamico del sistema. Esse scandiscono lo *spazio di Gibbs*. Un punto nello spazio di Gibbs rappresenta pertanto uno stato di equilibrio termodinamico del sistema.
Nel seguito, per semplificare la notazione, ometteremo di indicare le coordinate generalizzate X_j^*, salvo quando strettamente necessario.

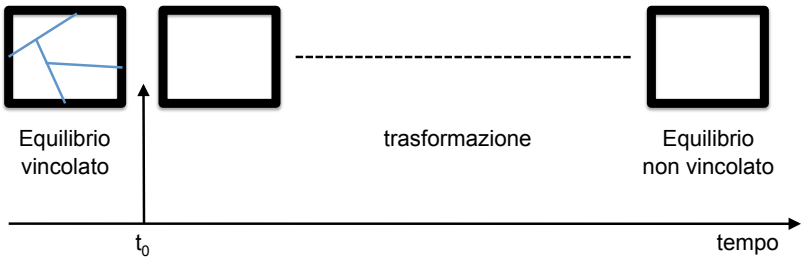

Figura 5.1: Rappresentazione schematica del problema fondamentale. Un sistema termodinamico isolato è inizialmente ($t < t_0$) in una condizione di equilibrio vincolato. All'istante t_0 i vincoli vengono rimossi (operazione termodinamica); e si innesca una trasformazione termodinamica che porta il sistema ad una nuova situazione di equilibrio non vincolato.

Le condizioni di equilibrio saranno studiate nel Capitolo 6 e porteranno alla definizione delle coordinate intensive coniugate alle coordinate estensive. Le condizioni di stabilità dell'equilibrio saranno studiate al § 9.6.
È bene ricordare che la verifica sperimentale dello stato di equilibrio e della sua stabilità può essere tutt'altro che banale. Si riveda in proposito la discussione al § 2.1: se il tempo di rilassamento è breve rispetto ai tempi tipici di osservazione, si può generalmente parlare con ottima approssimazione di equilibrio termico. Esistono però sistemi in cui il tempo di rilassamento è molto lungo rispetto al tempo di osservazione; tali sistemi, pur non modificando nel tempo le proprie coordinate termodinamiche, sono in equilibrio metastabile (ad esempio il diamante a temperatura e pressione ambiente) o addirittura sono fuori equilibrio (ad esempio i vetri o i materiali radioattivi).
Come vedremo, la termodinamica fornisce gli strumenti per valutare se un sistema è in equilibrio stabile o metastabile oppure non è all'equilibrio.

5.2 Il problema fondamentale

Nel Postulato I, relativo all'equilibrio termodinamico, è implicitamente contenuto il Primo Principio della termodinamica dei cicli.
Nell'impostazione assiomatica che stiamo qui considerando assume un ruolo centrale il Secondo Principio, che viene però enunciato non più con riferimento alle proprietà delle trasformazioni cicliche, bensì con riferimento alle proprietà della funzione di stato entropia, riassunte in due postulati.
Prima di enunciare i postulati sull'entropia, è bene chiarire i termini del problema fondamentale che la termodinamica macroscopica dell'equilibrio vuole risolvere. Allo scopo, è necessario introdurre preventivamente alcuni concetti di base: sistemi compositi, vincoli, operazioni termodinamiche e processi termodinamici.

Sistemi compositi, pareti, vincoli

Chiamiamo *sistema composito* un sistema costituito da due o più sotto-sistemi separati da opportune pareti. Lo stato di equilibrio di ciascuno dei sotto-sistemi componenti è caratterizzato dal valore delle sue coordinate estensive, $U^{(j)}, V^{(j)}, \{n_i^{(j)}\}$, dove l'apice j individua il sotto-sistema.

Le *pareti* possono essere considerate restrittive oppure non restrittive rispetto al trasferimento di una o più grandezze estensive $(U, V, \{n_i\})$ da un sotto-sistema all'altro.
Il trasferimento di grandezze estensive tra sotto-sistemi rappresenta un *processo termodinamico* (detto anche trasformazione termodinamica).

La presenza di pareti restrittive impone dei *vincoli* al trasferimento di grandezze estensive all'interno del sistema composito. In corrispondenza, le grandezze estensive sono dette libere (rispetto a pareti non restrittive) o vincolate (rispetto a pareti restrittive).

Rottura di vincoli e processi termodinamici

Consideriamo un sistema composito e isolato (Fig. 5.1).
Inizialmente il sistema è in equilibrio. I sotto-sistemi, separati da pareti restrittive, sono ciascuno in equilibrio al suo interno.

Ad un certo istante eliminiamo uno o più vincoli, cioè trasformiamo una o più pareti da restrittive a non restrittive rispetto a qualche grandezza estensiva. Chiamiamo questo tipo di azione un'*operazione termodinamica*, che avviene idealmente senza nessuno scambio di energia e/o materia tra il sistema composito e il suo ambiente.
A seguito della rimozione dei vincoli, alcune variabili estensive diventano libere e si innesca un processo termodinamico. Dopo un congruo lasso di tempo, il sistema composito raggiungerà una nuova situazione di equilibrio.

Il problema fondamentale è stabilire le proprietà dello stato di equilibrio libero finale in relazione alle proprietà dello stato di equilibrio vincolato iniziale.

Esempi

Facciamo alcuni esempi.

Esempio 1: Espansione libera di un gas. Un recipiente è inizialmente diviso in due parti di ugual volume, non comunicanti: $V^{(1)} = V^{(2)}$. Nella prima parte è presente del gas, la seconda è vuota: $n^{(1)} \neq 0, n^{(2)} = 0$; $U^{(1)} \neq 0, U^{(2)} = 0$. La parete di separazione è restrittiva rispetto al trasporto di materia ed energia. Ad un dato istante la parete di separazione viene rotta, rimuovendo il vincolo rispetto alla materia e all'energia: le coordinate $n^{(1)}, n^{(2)}, U^{(1)}, U^{(2)}$ diventano variabili libere. Il sistema evolve verso un nuovo stato di equilibrio.

Esempio 2: Un cilindro è diviso in due parti da un pistone scorrevole. Le due parti contengono rispettivamente $n^{(1)}$ e $n^{(2)}$ moli di gas. Inizialmente il pistone è bloccato da uno spinotto. Ad un dato istante lo spinotto viene rimosso, e il pistone può muoversi liberamente, eliminando il vincolo rispetto a volume ed energia: le coordinate $V^{(1)}, V^{(2)}, U^{(1)}, U^{(2)}$ diventano variabili libere. Il sistema evolve verso un nuovo stato di equilibrio.

Esempio 3: Un sistema composito è costituito da due corpi a diversa temperatura, separati da una parete adiabatica. Ad un certo istante l'isolamento della parete viene rimosso e i due corpi rimangono a contatto, liberi di scambiarsi calore: le coordinate $U^{(1)}, U^{(2)}$ diventano variabili libere. Il sistema evolve verso un nuovo stato di equilibrio.

Esempio 4: Un recipiente contiene un certo numero di moli $\{n_i\}$ di differenti reagenti chimici in uno stato di equilibrio metastabile. L'inserimento di un catalizzatore rompe l'equilibrio metastabile e innesca una reazione chimica: le coordinate $\{n_i\}$ diventano variabili libere. Il sistema evolve verso un nuovo stato di equilibrio.

5.3 Postulati dell'entropia

5.3.1 Postulato fondamentale dell'entropia

Il problema fondamentale posto sopra, cioè stabilire le proprietà dello stato di equilibrio libero finale in relazione alle proprietà dello stato di equilibrio vincolato iniziale, viene risolto da un postulato che introduce la funzione di stato entropia e la sua proprietà fondamentale.

> **Postulato II**: Esiste una funzione delle coordinate estensive $S(U, V, n_1, \ldots, n_i)$ definita negli stati di equilibrio termodinamico. Tale funzione si chiama entropia.
> La conoscenza della funzione $S(U, V, n_1, \ldots, n_i)$ equivale alla conoscenza di tutte le proprietà termodinamiche del sistema.
> In un sistema composito isolato, in assenza di vincoli le grandezze estensive $U, V, \{n_i\}$ si ripartiscono tra i vari possibili sotto-sistemi in modo tale che il valore dell'entropia

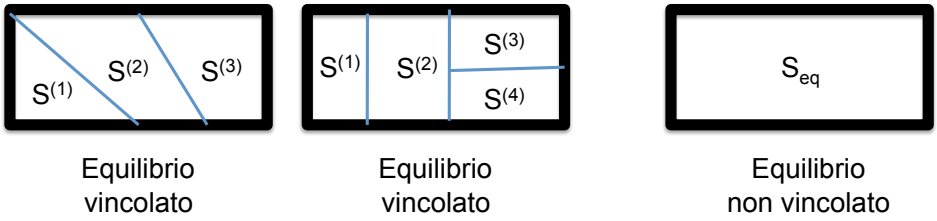

Figura 5.2: Illustrazione schematica del postulato II: a sinistra due possibili situazioni di equilibrio vincolato, a destra il sistema è nello stato di equilibrio non vincolato.

> S_{eq} sia massimo rispetto ai valori che l'entropia può assumere in tutti i possibili stati di equilibrio vincolato:
> $$S_{\text{eq}} > \sum_j S^{(j)} \tag{5.1}$$

Nella (5.1) S_{eq} è il valore dell'entropia di tutto il sistema nello stato di equilibrio non vincolato, $\sum_j S^{(j)}$ è l'entropia del sistema in un generico stato di equilibrio vincolato, espressa come somma delle entropie dei singoli sotto-sistemi (Fig. 5.2).

L'equazione fondamentale

L'esistenza della funzione di stato entropia, derivata come conseguenza del Secondo Principio nella Termodinamica dei cicli (§ 4.4), è qui assunta come postulato.
Inoltre si postula che la conoscenza della funzione $S(U, V, n_1, \ldots, n_i)$ implichi la conoscenza di tutte le proprietà termodinamiche del sistema. L'espressione che lega i valori delle coordinate estensive al valore dell'entropia viene perciò anche detta equazione fondamentale.
Al § 3.1 abbiamo visto che la conoscenza delle due equazioni di stato di un sistema, termica e calorica, consente di ricavare tutte le sue proprietà termodinamiche. La conoscenza dell'equazione fondamentale $S(U, V, n_1, \ldots, n_i)$ equivale alla conoscenza delle equazioni di stato. Studieremo al § 6.4 l'esempio concreto del gas ideale monoatomico.
L'equazione fondamentale, così come le equazioni di stato, non può essere ricavata per via puramente termodinamica; essa viene generalmente determinata a partire da osservazioni sperimentali o da considerazioni teoriche di natura microscopica.

Criterio di evoluzione e stati di equilibrio

La (5.1) corrisponde alla legge di aumento di entropia nei sistemi isolati, ricavata nella Termodinamica dei cicli come conseguenza del Secondo Principio (§ 4.4). La (5.1) rappresenta quindi il criterio di evoluzione per i sisetmi isolati.
Si noti peraltro che nella (5.1) la sommatoria $\sum_j S^{(j)}$ non si riferisce necessariamente solo agli stati reali di equilibrio vincolato iniziale di un sistema composito; la sommatoria può essere riferita anche ai possibili stati di equilibrio vincolato che un sistema composito potrebbe virtualmente raggiungere se le sue inevitabili fluttuazioni rispetto all'equilibrio venissero congelate dall'inserimento di opportuni vincoli (vedi § 6.2).
Pertanto, la (5.1) non rappresenta solo un criterio di evoluzione dei sistemi isolati. Essa caratterizza anche le proprietà degli stati di equilibrio.

5.3.2 Proprietà dell'entropia

Le proprietà della funzione di stato entropia S vengono ulteriormente specificate dal terzo postulato.

> **Postulato III**: L'entropia S è una variabile additiva, ed è funzione continua, derivabile e monotonamente crescente dell'energia interna U.

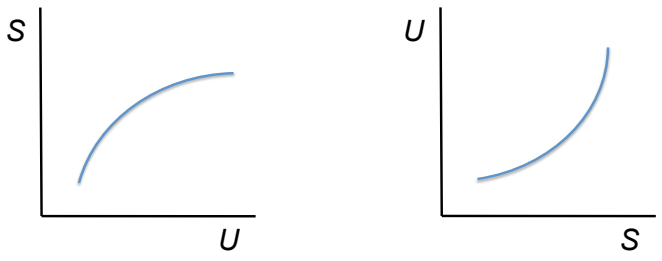

Figura 5.3: Proiezioni nel piano (U, S) dell'equazione fondamentale nella rappresentazione dell'entropia $S(U, V, \{n_i\})$ (a sinistra) e dell'equazione fondamentale nella rappresentazione dell'energia $U(S, V, \{n_i\})$ (a destra).

In conseguenza dell'additività, l'entropia S è una funzione omogenea al primo ordine delle coordinate estensive; per qualsiasi valore del parametro di scala λ, vale l'equazione

$$S(\lambda U, \lambda V, \{\lambda n_i\}) \;=\; \lambda\, S(U, V, \{n_i\})\,. \tag{5.2}$$

Il fatto che S sia funzione monotòna di U,

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V,\{n_i\}} \;>\; 0\,, \tag{5.3}$$

implica la possibiltà di invertire la funzione $S(U, V, \{n_i\})$ in una funzione $U(S, V, \{n_i\})$ (Fig. 5.3).

Rappresentazioni dell'entropia e dell'energia

Come abbiamo osservato, la conoscenza della funzione $S(U, V, \{n_i\})$ implica la conoscenza di tutte le proprietà termodinamiche d'equilibrio di un sistema.
L'invertibilità della funzione $S(U, V, \{n_i\})$, garantita dalla (5.3), consente di ottenere una nuova funzione $U(S, V, \{n_i\})$ che ancora contiene tutta l'informazione sullo stato termodinamico del sistema.
Abbiamo quindi due equazioni fondamentali equivalenti, che corrispondono a due differenti scelte delle coordinate termodinamiche. Le due scelte vengono dette, rispettivamente, rappresentazione dell'entropia e rappresentazione dell'energia:

$$S = S(U, V, \{n_i\}) \qquad \text{rappresentazione dell'entropia} \tag{5.4}$$

$$U = U(S, V, \{n_i\}) \qquad \text{rappresentazione dell'energia} \tag{5.5}$$

Studieremo più approfonditamente le proprietà delle due rappresentazioni nel Capitolo 6.

Nota 1: Anche nell'impostazione assiomatica qui considerata, come nella Termodinamica dei cicli, l'entropia S è definita a meno di una costante additiva. Come per l'energia U, anche per l'entropia il valore assoluto S si intende riferito ad un arbitrario stato di riferimento. La gran parte delle proprietà termodinamiche dipendono da derivate dell'energia o dell'entropia rispetto ad altre coordinate, per cui la costante additiva arbitraria è ininfluente. Un valore assoluto può essere attribuito all'entropia solo in base a considerazioni statistiche di natura quantistica.

Nota 2: Il postulato III afferma che S è funzione monotonamente crescente dell'energia U; di conseguenza, anche U cresce monotonamente con S. Come vedremo al Capitolo 6, questo fatto è connesso al valore non negativo della temperatura assoluta. Considerazioni ulteriori sulla stabilità dell'equilibrio termodinamico (che studieremo più avanti) consentono di stabilire che le due curve $S(U)$ e $U(S)$ hanno la concavità rivolta rispettivamente verso il basso e verso l'alto (Fig. 5.3).

Capitolo 6

Rappresentazioni dell'entropia e dell'energia

In questo capitolo esamineremo le proprietà dei sistemi termodinamici all'equilibrio nelle due rappresentazioni dell'energia e dell'entropia. Inizieremo con il definire le variabili intensive coniugate alle variabili estensive. Studieremo poi separatamente le due rappresentazioni dell'energia e dell'entropia. Considereremo infine alcune conseguenze dell'omogeneità delle equazioni fondamentali.

6.1 Coordinate intensive

A partire dalle due equazioni fondamentali (5.4) e (5.5), nelle rappresentazioni rispettivamente dell'entropia e dell'energia

$$S = S(U, V, \{n_i\}) \qquad \text{rappresentazione dell'entropia} \tag{6.1}$$

$$U = U(S, V, \{n_i\}) \qquad \text{rappresentazione dell'energia} \tag{6.2}$$

si possono ricavare le corrispondenti espressioni differenziali.
Nella rappresentazione dell'entropia

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V,\{n_i\}} dU + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{U,\{n_i\}} dV + \sum\nolimits_i \left(\frac{\partial S}{\partial n_i}\right)_{V,U} dn_i \,. \tag{6.3}$$

Nella rappresentazione dell'energia

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,\{n_i\}} dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,\{n_i\}} dV + \sum\nolimits_i \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{V,S} dn_i \,. \tag{6.4}$$

Le derivate parziali che compaiono nelle (6.3) e (6.4) rappresentano coordinate intensive.
Introducendo, per la rappresentazione dell'entropia, i simboli

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V,\{n_i\}}, \quad \frac{p}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{U,\{n_i\}}, \quad \frac{\mu_i}{T} = -\left(\frac{\partial S}{\partial n_i}\right)_{V,U}, \tag{6.5}$$

e, per la rappresentazione dell'energia, i simboli corrispondenti

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,\{n_i\}}, \quad p = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,\{n_i\}}, \quad \mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{V,S}, \tag{6.6}$$

la (6.3) diviene

$$\boxed{dS = \frac{1}{T}\, dU + \frac{p}{T}\, dV - \sum\nolimits_i \frac{\mu_i}{T}\, dn_i} \quad \text{(rappresentazione dell'entropia)} \tag{6.7}$$

e la (6.4) diviene

$$\boxed{dU = T\,dS - p\,dV + \sum\nolimits_i \mu_i\,dn_i} \quad \text{(rappresentazione dell'energia)} \tag{6.8}$$

Vedremo nel seguito con degli esempi che le variabili intensive T, p, μ_i sono collegate all'equilibrio rispettivamente termico, meccanico e chimico. Ovviamente, come vedremo, T e p si identificano rispettivamente con temperatura e pressione. Le variabili μ_i sono dette potenziali chimici.
La condizione che l'entropia S sia funzione monotona crescente dell'energia U, imposta dal Postulato III del § 5.3, implica che la variabile intensiva T non possa essere negativa.

Nota: Come preannunciato nel § 5.1, per semplificare la notazione, nell'espressione delle equazioni fondamentali non sono state considerate le variabili estensive generalizzate X_j^*, necessarie per descrivere particolari tipi di sistemi termodinamici. Anche alle variabili estensive generalizzate sono associate le corrispondenti variabili intensive, dette anche forze generalizzate

$$\frac{\xi_j}{T} = -\left(\frac{\partial S}{\partial X_j^*}\right)_{V,U,\{n_i\},\{X^*_{k\neq j}\}} \qquad \xi_j = \left(\frac{\partial U}{\partial X_j^*}\right)_{V,S,\{n_i\},\{X^*_{k\neq j}\}} \tag{6.9}$$

Se è necessario tenere in conto una o più coordinate generalizzate, le (6.7) e (6.8) dovranno includere anche termini del tipo $\pm\xi_j\,dX_j^*$.

6.2 Rappresentazione dell'entropia

Cerchiamo innanzitutto di capire meglio il significato e l'origine delle variazioni entropiche di un sistema espresse dalla (6.7). Studiamo poi il concetto di equilibrio termodinamico e il significato delle variabili intensive nell'ambito della rappresentazione dell'entropia.

6.2.1 Origine delle variazioni entropiche

Riscriviamo la (6.7) nella forma più semplice

$$T\,dS = dU + p\,dV - \sum \mu_i\,dn_i\,. \tag{6.10}$$

Rispetto alla trattazione introduttiva dell'entropia fatta al § 4.4 nell'ambito della Termodinamica dei cicli, la variazione entropica espressa dalla (6.10) contiene i termini del tipo $\mu_i\,dn_i$, che possono servire a descrivere l'effetto di differenti tipi di fenomeni:

- scambi di materia tra il sistema e il suo ambiente,
- variazione della quantità dei componenti di un sistema (in conseguenza ad esempio di reazioni chimiche o di transizioni di fase),
- trasporto di materia tra sotto-sistemi di un sistema composito.

Per cercare comprendere meglio il significato dei termini $\mu_i\,dn_i$, proviamo ad applicare la (6.10) ad alcuni esempi significativi. Teniamo sempre presente che la (6.10) si riferisce a situazioni di equilibrio, quindi a variazioni reversibili.

Esempio 1: sistema con $\{n_i\}$ costanti

Se le quantità dei diversi componenti di un sistema non variano, $\{n_i\}$ = costante, e la (6.10) si semplifica:

$$T\,dS = dU + p\,dV = dU - đW_p = đQ_{\text{rev}}\,, \tag{6.11}$$

dove $đW_p$ è il lavoro reversibile infinitesimo di compressione. La variazione di entropia, legata alla variazione reversibile di energia interna e di volume, corrisponde alla quantità di calore scambiato reversibilmente, esattamente come nella Termodinamica dei cicli (§ 4.4): $dS = đQ_{\text{rev}}/T$.

Esempio 2: sistema aperto con un componente

Consideriamo ora un sistema aperto, in grado cioè di scambiare materia con l'ambiente circostante; per semplicità, supponiamo che il sistema abbia un solo componente. La (6.10) si si scrive ora:

$$T\,dS = dU + p\,dV - \mu\,dn\,. \tag{6.12}$$

Alla variazione entropica dS contribuisce ora anche l'apporto di materia dn. Per valutare quantitativamente l'entità di tale contributo dovremmo conoscere il potenziale chimico μ, che dipende dal tipo di sostanza, dalla temperatura e dalla pressione. Potremo avere le idee più chiare sul potenziale chimico dopo aver introdotto altre funzioni termodinamiche, e in particolare l'energia libera di Gibbs, al § 8.4. Per ora ci limitiamo ad anticipare che la variazione entropica potrà essere espressa come

$$T\,dS \;=\; đQ_{\text{rev}} \;+\; T\,s\,dn\,, \tag{6.13}$$

dove $s = S/n$ è l'entropia molare trasportata dalla materia.
La variazione entropica di un sistema aperto non è quindi dovuta solo al calore scambiato $đQ_{\text{rev}}/T$. Considereremo più in dettaglio i sistemi aperti al § 11.3.

Esempio 3: reazione chimica in un sistema isolato

Consideriamo infine un sistema isolato, quindi con $dU = 0$, $dV = 0$ e senza scambio di materia con l'ambiente circostante. Suponiamo che nel sistema isolato avvenga la trasformazione di uno o più componenti in altri componenti, ad esempio a causa di una reazione chimica o di una trasformazione di fase. La (6.7) diviene ora

$$T\,dS = -\sum \mu_i\,dn_i \tag{6.14}$$

La (6.14) ci dice che in un sistema isolato l'entropia può variare anche a seguito del riaggiustamento delle quantità dei diversi componenti. Al § 11.4 studieremo più in dettaglio le reazioni chimiche ed elaboreremo ulteriormente la (6.14).

Nota: Una reazione chimica è generalmente un processo irreversibile. Nonostante ciò, lo stato del sistema è descrivibile termodinamicamente anche durante la reazione chimica, cioè in assenza di equilibrio chimico, purché sussistano comunque gli equilibri termico e meccanico (si veda Zemansky, § 16.7). Ciò consente il calcolo delle variazioni entropiche mediante la (6.14).

6.2.2 Processi termodinamici virtuali

Vogliamo ora approfondire il significato di equilibrio termodinamico e la sua relazione con le variabili intensive, a partire dal Postulato II del § 5.3 (Principio di aumento dell'entropia). Allo scopo, dobbiamo introdurre il concetto di processo termodinamico virtuale.

Abbiamo visto al § 5.2 che l'eliminazione dei vincoli in un sistema composito in equilibrio vincolato induce un processo termodinamico che porta il sistema ad uno stato di equilibrio non vincolato. Viceversa, dato un sistema termodinamico semplice, lo si può sempre trasformare in un sistema composito mediante inserimento di un numero arbitrario di vincoli.

Consideriamo ora un *sistema isolato in equilibrio termodinamico*, cioè un sistema con U, V costanti, che non scambia materia con l'ambiente circostante.
Immaginiamo un processo che faccia uscire temporaneamente il sistema dallo stato di equilibrio, ad esempio a causa dello spostamento di energia o di materia tra parti diverse del sistema. Si tratta di un processo virtuale da un punto di vista macroscopico, che da un punto di vista microscopico corrisponde ad una fluttuazione (Fig. 6.1).
Inserendo idealmente un numero opportuno di pareti, lo stato virtuale di non equilibrio del sistema semplice può venire trasformato in uno stato di equilibrio vincolato di un sistema composito (Fig. 6.1, a destra). Con questo artificio è possibile calcolare la variazione di entropia ΔS corrispondente al processo virtuale:

$$\Delta S \;=\; S\begin{pmatrix}\text{sist. composito}\\ \text{equil. vincolato}\end{pmatrix} \;-\; S\begin{pmatrix}\text{sist. semplice}\\ \text{equil. libero}\end{pmatrix} \tag{6.15}$$

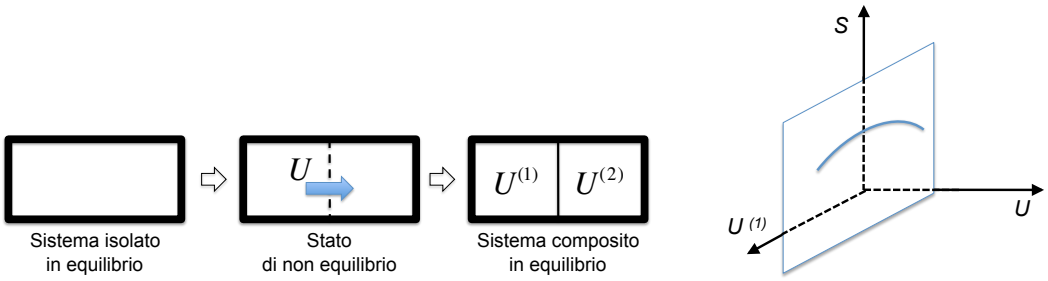

Figura 6.1: Una fluttuazione di energia in un sistema isolato porta ad uno stato di non equilibrio, che può venire idealmente congelato mediante l'inserimento di un vincolo adiabatico.

6.2.3 Condizione di equilibrio

Come conseguenza del Postulato II del § 5.3, per qualsiasi processo virtuale in un sistema isolato all'equilibrio si ha

$$\boxed{\Delta S < 0} \tag{6.16}$$

In altri termini, la funzione S è massima rispetto a tutti i possibili processi virtuali che possono avere inizio dallo stato di equilibrio.
Per descrivere i processi virtuali in termini di coordinate termodinamiche è necessario introdurre delle pareti reali, creando dei sotto-sistemi reali. In tal modo si aggiungono nuove variabili termodinamiche, ad esempio $U^{(1)}$ e $U^{(2)} = U - U^{(1)}$; è rispetto a queste nuove variabili che S è massima (Fig. 6.1).

La funzione entropia S è pertanto stazionaria rispetto a processi virtuali infinitesimi che fanno uscire il sistema dallo stato di equilibrio. Formalmente indicheremo la condizione di equilibrio con

$$\boxed{\delta S = 0} \tag{6.17}$$

Non si confonda il simbolo δS della (6.17) con il differenziale dS della (6.7).
Il simbolo δ si riferisce a processi virtuali, e il calcolo di δS presuppone l'operazione termodinamica di inserimento di vincoli restrittivi all'interno del sistema.

6.2.4 Equilibrio e coordinate intensive

L'equilibrio termodinamico è legato alle coordinate intensive introdotte al § 6.1. Per vederlo è conveniente fare alcuni esempi significativi.

Esempio 1: equilibrio termico

Consideriamo un sistema isolato, diviso in due sotto-sistemi da una parete diatermica rigida. Inizialmente l'intero sistema è in equilibrio (Fig. 6.2).

Fissiamo dapprima l'attenzione su un processo virtuale che consiste nello scambio di una quantità *infinitesima* di energia $dU^{(1)}$ tra il sotto-sistema (1) e il sotto-sistema (2). Vincoliamo la nuova situazione rendendo adiabatica (anche solo idealmente) la parete di separazione tra (1) e (2).
La condizione di stazionarietà di S all'equilibrio ($\delta S = 0$) può essere esplicitata in funzione delle proprietà dei due sottosistemi:

$$\delta S = dS^{(1)} + dS^{(2)} = 0\,. \tag{6.18}$$

Applicando l'espressione differenziale (6.7) ai due sottosistemi, con $dV^{(1)} = dV^{(2)} = 0$, $dn_i^{(1)} = dn^{(2)} = 0$ e $dU^{(1)} = -dU^{(2)}$, si trova

$$\delta S = \frac{1}{T^{(1)}}\,dU^{(1)} + \frac{1}{T^{(2)}}\,dU^{(2)} = \left[\frac{1}{T^{(1)}} - \frac{1}{T^{(2)}}\right] dU^{(1)} = 0\,. \tag{6.19}$$

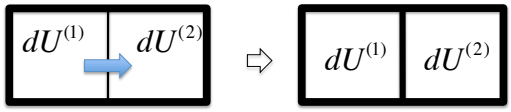

Figura 6.2: Una fluttuazione di energia in un sistema isolato in equilibrio termico.

Si ha quindi la condizione di equilibrio termico:

$$T^{(1)} = T^{(2)} \,. \tag{6.20}$$

Generalizzando ad un numero qualsiasi di sotto-sistemi, in condizioni di equilibrio termico la variabile intensiva T deve essere uniforme all'interno del sistema. T è quindi identificata con la temperatura.

Viene così recuperato il contenuto del Principio Zero della Termodinamica dei cicli (§ 2.1).

Consideriamo ora un processo virtuale con un trasferimento *finito* di energia tra i due sotto-sistemi. Per la (6.16), la variazione finita di entropia è negativa:

$$\Delta S = \Delta S^{(1)} + \Delta S^{(2)} < 0 \,. \tag{6.21}$$

A seguito del processo virtuale, le temperature $T^{(1)}$ e $T^{(2)}$ dei due sotto-sistemi si differenziano. Si può comunque osservare che, poiché

$$\Delta S = \int \frac{1}{T^{(1)}}\, dU^{(1)} + \int \frac{1}{T^{(2)}}\, dU^{(2)} < 0 \tag{6.22}$$

e $dU^{(1)} = -dU^{(2)}$, il processo virtuale comporta trasferimento di energia U dal sotto-sistema che riduce la sua temperatura al sotto-sistema che aumenta la sua temperatura.

Esempio 2: equilibrio termico e meccanico

Consideriamo ancora un sistema isolato, diviso questa volta in due sotto-sistemi da un pistone mobile e diatermico (Fig. 6.3). Inizialmente l'intero sistema è in equilibrio.
Consideriamo ora un processo virtuale che consiste nello scambio infinitesimo di energia $dU^{(1)}$ e di volume $dV^{(1)}$ tra il sotto-sistema (1) e il sotto-sistema (2). Blocchiamo la nuova situazione rendendo adiabatico e fisso il pistone di separazione tra (1) e (2).
La condizione di stazionarietà di S all'equilibrio ($\delta S = 0$) può essere esplicitata in funzione delle proprietà dei due sottosistemi utilizzando l'espressione differenziale (6.7), con $dn_i^{(1)} = dn^{(2)} = 0$, $dU^{(1)} = -dU^{(2)}$ e $dV^{(1)} = -dV^{(2)}$:

$$\delta S = dS^{(1)} + dS^{(2)} = \left[\frac{1}{T^{(1)}} - \frac{1}{T^{(2)}}\right] dU^{(1)} + \left[\frac{p^{(1)}}{T^{(1)}} - \frac{p^{(2)}}{T^{(2)}}\right] dV^{(1)} = 0 \,. \tag{6.23}$$

Poiché $U^{(1)}$ e $V^{(1)}$ sono variabili indipendenti, la condizione di equilibrio termico e meccanico implica che

$$T^{(1)} = T^{(2)} \qquad \text{e} \quad p^{(1)} = p^{(2)} \,. \tag{6.24}$$

Abbiamo già identificato la variabile intensiva T con la temperatura. Possiamo ora identificare la variabile intensiva p con la pressione.

Esempio 3: equilibrio termico e chimico

Consideriamo infine un sistema isolato, diviso in due sotto-sistemi da una parete fissa diatermica e permeabile al flusso di materia. Inizialmente l'intero sistema è in equilibrio.
Consideriamo ora un processo virtuale che consiste nello scambio di quantità infinitesime di energia $dU^{(1)}$ e di materia $\{dn_i^{(1)}\}$ tra il sotto-sistema (1) e il sotto-sistema (2). Blocchiamo la nuova situazione rendendo adiabatica e impermeabile la parete di separazione tra (1) e (2).

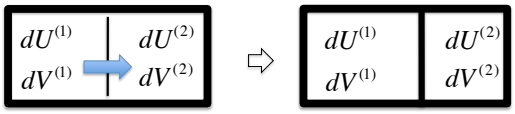

Figura 6.3: Una fluttuazione di energia e volume in un sistema isolato in equilibrio termico e meccanico.

Ragionando come sopra e tenendo conto che $dV^{(1)} = dV^{(2)} = 0$, $dU^{(1)} = -dU^{(2)}$ e $dn_i^{(1)} = -dn_i^{(2)}$, si ha

$$\delta S = dS^{(1)} + dS^{(2)} = \left[\frac{1}{T^{(1)}} - \frac{1}{T^{(2)}}\right] dU^{(1)} - \sum_i \left[\frac{\mu_i^{(1)}}{T^{(1)}} - \frac{\mu_i^{(2)}}{T^{(2)}}\right] dn_i^{(1)} = 0\,. \tag{6.25}$$

Poiché $U^{(1)}$ e le $n_i^{(1)}$ sono variabili indipendenti, la condizione di equilibrio termico e chimico implica che

$$T^{(1)} = T^{(2)} \quad \text{e} \qquad \mu_i^{(1)} = \mu_i^{(2)} \ (\forall\, i)\,, \tag{6.26}$$

dove μ_i è il potenziale chimico del componente i-mo.

Avremo modo più avanti di approfondire il significato del potenziale chimico. Per ora, a titolo di esempio, ci limitiamo ad anticipare che per un gas ideale il potenziale chimico è esprimibile nella forma $\mu_i = RT[\phi(T) + \ln p_i]$, dove $\phi(T)$ è una funzione della temperatura.

Si noti che l'esempio fatto qui si riferisce all'equilibrio chimico rispetto al trasporto di materia. Per l'equilibrio delle reazioni chimiche si rimanda al § 11.4.

6.2.5 Variabili intensive e processi irreversibili

Gli esempi fatti sopra si riferiscono, per semplicità, all'equilibrio tra due soli sottosistemi. L'equilibrio comporta l'uguaglianza delle grandezze intensive. Uno squilibrio tra due sottosistemi rappresentato da differenze finite $\Delta T, \Delta p, \{\Delta\mu_i\}$ innesca un processo irreversibile.

È ovvia la generalizzazione al caso di un sistema continuo qualsiasi. La condizione di equilibrio termodinamico richiede l'uniformità delle variabili intensive $T, p, \{\mu_i\}$ nell'intero sistema.
La presenza di gradienti delle variabili intensive nella rappresentazione dell'entropia, $\nabla(1/T)$, $\nabla(p/T)$, $\{\nabla(\mu_i/T)\}$, e quindi anche nella rappresentazione dell'energia, ∇T, ∇p, $\{\nabla\mu_i\}$, implica assenza di equilibrio termodinamico ed è causa di innesco di processi irreversibili verso l'equilbrio.

Le differenze finite $\Delta T, \Delta p, \{\Delta\mu_i\}$ nel caso dei sistemi discreti e i gradienti $\nabla T, \nabla p, \{\nabla\mu_i\}$ nel caso dei sistemi continui sono spesso detti *forze generalizzate*, in quanto sono responsabili dei processi irreversibili che portano il sistema verso lo stato di equilibrio.

6.3 Rappresentazione dell'energia

Passiamo ora a considerare le condizioni di equilibrio nella rappresentazione dell'energia. Come vedremo nel seguito, la rappresentazione dell'energia gioca un ruolo più rilevante, nello sviluppo del formalismo termodinamico, della rappresentazione dell'entropia.

6.3.1 Equazione fondamentale

Il Postulato III del § 5.3 sancisce il fatto che l'entropia S è funzione monotòna crescente dell'energia U. Come abbiamo visto al § 6.2, ciò significa che la temperatura T non può essere negativa.
Maggiori informazioni sulla forma della dipendenza di S da U si possono ottenere in base a considerazioni sulla stabilità dell'equilibrio termodinamico, che verranno fatte più avanti.

Ci limitiamo qui ad anticipare che, per garantire la stabilità dell'equilibrio, è necessario che

$$\left(\frac{\partial^2 S}{\partial U^2}\right) = -\frac{1}{T^2}\left(\frac{\partial T}{\partial U}\right) < 0\,, \tag{6.27}$$

cioè che la capacità termica $\partial U/\partial T$ sia positiva. La (6.27) implica che la funzione $S(U)$ sia concava verso il basso (Fig. 5.3, a sinistra).

Come abbiamo già visto al § 5.3.2, la monotonicità della dipendenza di S da U consente di invertire l'equazione fondamentale $S = S(U, V, \{n_i\})$ e di ottenere l'equazione fondamentale nella rappresentazione dell'energia:

$$U = U(S, V, \{n_i\})\,. \tag{6.28}$$

L'energia U è funzione monotòna crescente dell'entropia S, con la concavità rivolta verso l'alto (Fig. 5.3, a destra).
Anche l'equazione fondamentale (6.28) contiene tutta l'informazione sulle proprietà termodinamiche del sistema, al pari dell'equazione $S = S(U, V, \{n_i\})$.

6.3.2 Bilancio energetico

La forma differenziale (6.8)

$$dU = T\,dS - p\,dV + \sum \mu_i\,dn_i \tag{6.29}$$

rappresenta il bilancio energetico per trasformazioni reversibili infinitesime. Alcune osservazioni:

a) Il termine $-p\,dV = đW_{\text{rev}}$ rappresenta il lavoro di compressione subito reversibilmente.
b) Per un sistema in cui le quantità dei componenti non variano ($dn_i = 0$), $T\,dS = đQ_{\text{rev}}$, e la (6.8) si riduce all'equazione del bilancio energetico per le trasformazioni reversibili (4.37) introdotto nella Termodinamica dei cicli al Capitolo 4: $dU = đQ + đW$.
c) I termini $\mu_i\,dn_i$ descrivono le variazioni di energia dovute alle variazioni delle quantità dei componenti; sono talora considerati come "lavoro chimico".

Per completezza, si possono aggiungere alla (6.8) i termini relativi ad eventuali altre forme di lavoro generalizzato $dW^* = \xi_i^*\,dX_i^*$.
Approfondiremo l'argomento del bilancio energetico al § 8.1 del Capitolo 8, dopo aver introdotto al Capitolo 10 altre funzioni termodinamiche nella rappresentazione dell'energia.
Per ora, fissiamo l'attenzione sulle condizioni di equilibrio nella rappresentazione dell'energia.

6.3.3 Postulato fondamentale e condizione di equilibrio

Come abbiamo visto al § 5.3, il postulato fondamentale dell'entropia (Postulato II) afferma che in un sistema isolato (cioè con U, V costanti e senza scambio di materia con l'ambiente) le grandezze estensive $U, V, \{n_i\}$ si ripartiscono tra i vari possibili sotto-sistemi in modo tale che all'equilibrio il valore dell'entropia S_{eq} sia massimo rispetto ai valori che l'entropia può assumere in tutti i possibili stati virtuali di equilibrio vincolato. In altri termini, l'entropia S di un sistema isolato in equilibrio è massima rispetto ai possibili processi virtuali che possono avere inizio dallo stato di equilibrio.
La condizioni di equilibrio nella rappresentazione dell'entropia sono riassunte dalle equazioni (6.16) e (6.17):

$$\Delta S < 0\,, \qquad \delta S = 0\,.$$

È possibile enunciare il postulato fondamentale anche nell'ambito della rappresentazione dell'energia. In questo caso, anziché un sistema isolato, dovremo considerare un sistema in cui S e V rimangono costanti e non c'è scambio di materia con l'ambiente.
Il postulato fondamentale afferma che per un tale sistema, inizialmente in uno stato di equilibrio vincolato, la rimozione dei vincoli innesca un processo termodinamico che porta ad uno stato finale di equilibrio non vincolato caratterizzato da un valore di energia U minore dello stato iniziale.

In altri termini, l'energia interna U è minima all'equilibrio termodinamico nei sistemi per i quali S e V sono costanti e non c'è scambio di materia con l'esterno. L'equivalente della (6.16) diviene, nella rappresentazione dell'energia,

$$\boxed{\Delta U > 0} \tag{6.30}$$

La funzione energia interna U è pertanto stazionaria rispetto a processi infinitesimi che fanno uscire il sistema dallo stato di equilibrio mantenendone inalterati l'entropia S e il volume V e senza scambio di materia con l'ambiente. Formalmente indicheremo la condizione di equilibrio con

$$\boxed{\delta U = 0} \tag{6.31}$$

Dimostrazione dell'equivalenza dei due enunciati

La dimostrazione dell'equivalenza delle (6.30) e (6.31) alle (6.16) e (6.17), ossia dell'equivalenza dei due enunciati del postulato fondamentale nelle due rappresentazioni dell'energia e dell'entropia, si fa per assurdo, secondo le stesse modalità logiche usate per dimostrare l'equivalenza degli enunciati di Clausius e di Kelvin del Secondo Principio nella Termodinamica dei cicli.

a) Supponiamo che, in un sistema ad U costante, S non sia massima all'equilibrio (violazione dell'enunciato nella rappresentazione dell'entropia). Potrebbe allora verificarsi un processo virtuale che porta il sistema fuori equilibrio, con $\Delta U = 0, \Delta S > 0$.
Si potrebbe ripristinare il valore iniziale di entropia S facendo uscire una quantità di energia $\Delta U = T\,\Delta S$ sotto forma di calore. Globalmente, ciò equivarrebbe ad un processo che porta il sistema fuori equilibrio con $\Delta S = 0, \Delta U < 0$.
La situazione di equilibrio iniziale corrisponderebbe cioè a S costante e U non minima (violazione dell'enunciato nella rappresentazione dell'energia).

$$\begin{cases} \Delta S > 0 \\ \Delta U = 0 \end{cases} \quad \Rightarrow \quad \begin{cases} \Delta S = 0 \\ \Delta U < 0 \end{cases} \tag{6.32}$$

b) Supponiamo che, in un sistema mantenuto a S costante, U non sia minima all'equilibrio (violazione dell'enunciato nella rappresentazione dell'energia). Potrebbe allora verificarsi un processo che porta il sistema fuori equilibrio, con $\Delta S = 0, \Delta U < 0$.
Si potrebbe ripristinare il valore iniziale di energia U fornendo lavoro W al sistema e dissipandolo in calore $Q = T\,\Delta S$. Globalmente ciò equivarrebbe ad un processo che porta il sistema fuori equilibrio con $\Delta U = 0, \Delta S > 0$.
La situazione di equilibrio iniziale corrisponderebbe cioè a U costante e S non massima (violazione dell'enunciato nella rappresentazione dell'entropia).

$$\begin{cases} \Delta U < 0 \\ \Delta S = 0 \end{cases} \quad \Rightarrow \quad \begin{cases} \Delta U = 0 \\ \Delta S > 0 \end{cases} \tag{6.33}$$

Nella dimostrazione si è implicitamente supposto che il volume V sia costante e che non ci sia scambio di materia con l'ambiente.

6.3.4 Esempio: equilibrio termico

Vogliamo ora studiare più in dettaglio le condizioni di equilibrio termico per un sistema mantenuto a S, V costanti e privo di scambi di materia con l'ambiente. In particolare, fissiamo l'attenzione sulla condizione che l'entropia del sistema deve essere costante, $\Delta S = 0$.

A. Per prima cosa consideriamo un processo che collega uno stato iniziale di equilibrio vincolato ad uno stato finale di equilibrio non vincolato, e verifichiamo che il processo, fatto avvenire ad entropia S costante, è accompagnato da una riduzione di energia U del sistema.
Consideriamo, ad esempio, un sistema composito costituito da due corpi a temperature rispettivamente T_1 e T_2, separati da una parete adiabatica, che rappresenta un vincolo al trasferimento di energia. Se rimuoviamo il vincolo adiabatico, i due corpi tendono ad equalizzare la temperatura, raggiungendo infine uno stato di equilibrio non vincolato. Esaminiamo due diversi modi in cui il processo di termalizzazione può avvenire:

1) I due corpi vengono messi semplicemente a contatto; il flusso irreversibile di calore dal corpo caldo a quello freddo provoca un aumento di entropia del sistema; per ripristinare il valore iniziale di entropia, in modo che globalmente si abbia $\Delta S = 0$, è necessario espellere una opportuna quantità di calore dal sistema, cioè ridurre l'energia del sistema ($\Delta U < 0$).
2) I due corpi si scambiano calore mediante un motore reversibile (di Carnot); l'entropia del sistema resta invariata ($\Delta S = 0$), ma il motore fa un lavoro $\tilde{W}$ sull'ambiente esterno, riducendo l'energia del sistema ($\Delta U = \tilde{W} < 0$).

B. Passiamo ora a considerare un sistema che già si trova in uno stato di equilibrio non vincolato, e imponiamo che il sistema non possa comunque variare la sua entropia S (oltre che a non variare V e non scambiare materia con l'ambiente).
Possiamo ancora immaginare un trasferimento infinitesimo di energia dU da un sotto-sistema (1) a un sotto-sistema (2). Questo processo può essere realizzato, mantenendo S costante, mediante un ciclo frigorifero reversibile (di Carnot) che collega i due sotto-sistemi ed assorbe lavoro $\tilde{W} > 0$ dall'esterno.
La condizione di stazionarietà di U all'equilibrio ($\delta U = 0$) può essere esplicitata nella forma

$$\delta U = dU^{(1)} + dU^{(2)} = T^{(1)}\, dS^{(1)} + T^{(2)}\, dS^{(2)} = (T^{(1)} - T^{(2)})\, dS^{(1)} = 0\,, \tag{6.34}$$

da cui si ricava la condizione di equilibrio termico:

$$T^{(1)} = T^{(2)}\,. \tag{6.35}$$

Si ritrova quindi nella rappresentazione dell'entropia la condizione di equilibrio termico già stabilita nella rappresentazione dell'entropia.

In modo analogo si possono ritrovare le condizioni di equilibrio meccanico e termico.

6.3.5 Commenti

1. Si noti una differenza sostanziale tra le rappresentazioni dell'entropia e dell'energia.

- Nei sistemi isolati (rappresentazione dell'entropia) il passaggio dall'equilibrio vincolato all'equilibrio non vincolato può avvenire solo in modo irreversibile. Di qui la necessità di ricorrere all'artificio dei processi virtuali per descrivere le fluttuazioni rispetto all'equilibrio.
  Si noti anche che l'entropia non è una grandezza conservativa, e può aumentare nei sistemi isolati.
- Nei sistemi mantenuti ad S costante (rappresentazione dell'energia) il passaggio dall'equilibrio vincolato all'equilibrio non vincolato può avvenire sia in modo reversibile che in modo irreversibile. Non è necessario ricorrere a processi virtuali per descrivere le deviazioni rispetto all'equilibrio, che possono avvenire in modo reale mediante scambio di energia (grandezza conservativa) con l'ambiente circostante.

2. I postulati fondamentali nella rappresentazione dell'entropia e dell'energia possono venire messi in relazione con gli enunciati rispettivamente di Clausius e di Kelvin del Secondo Principio.

a) In un sistema isolato il passaggio spontaneo di calore avviene dal corpo caldo al corpo freddo (Clausius), con aumento di entropia (postulato II).

b) Se l'entropia di un sistema viene mantenuta costante, il passaggio di calore dal corpo caldo al corpo freddo avviene con produzione di lavoro sull'esterno (Kelvin), cioè con riduzione dell'energia (postulato II).

3. Qui e nel seguito indichiamo con $\tilde{W}$ il lavoro scambiato da un sistema con l'ambiente a seguito di riaggiustamenti interni al sistema stesso, senza variazione delle sue coordinate estensive $V, n, \ldots$. Si noti anche che U rappresenta una forma di energia potenziale per il lavoro $\tilde{W}$ connesso a riaggiustamenti interni al sistema che avvengono con $S, V, \{n_i\}$ costanti. Torneremo più avanti su questo argomento, quando introdurremo i cosiddetti potenziali termodinamici.

6.4 Proprietà delle equazioni fondamentali

Come abbiamo già osservato, l'equazione fondamentale di un sistema termodinamico in una delle due rappresentazioni (entropia o energia) si può ottenere, in forma più o meno approssimata, per mezzo di opportuni esperimenti e/o calcoli teorici.
In questo § 6.4 studieremo alcune importanti proprietà di natura matematica delle equazioni fondamentali, che ne definiscono la forma analitica e ne facilitano la valutazione fenomenologica.
A titolo di esempio, utilizzeremo tali proprietà per trovare l'equazione fondamentale di un gas ideale nella rappresentazione dell'entropia.

6.4.1 Equazioni di stato

Per ciascuna delle due rappresentazioni, dell'energia e dell'entropia, rispettivamente

$$U = U(S, V, \{n_i\}) \qquad\qquad S = S(U, V, \{n_i\}) \tag{6.36}$$

si possono ricavare le espressioni delle variabili intensive in funzione delle variabili estensive. Tali espressioni sono dette equazioni di stato:

$$\begin{cases} T = \left(\dfrac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,\{n_i\}} = T(S, V, \{n_i\}) \\[2ex] p = -\left(\dfrac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,\{n_i\}} = p(S, V, \{n_i\}) \\[2ex] \mu_i = \left(\dfrac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{S,V} = \mu_i(S, V, \{n_i\}) \end{cases} \qquad \begin{cases} \dfrac{1}{T} = \left(\dfrac{\partial S}{\partial U}\right)_{V,\{n_i\}} = \dfrac{1}{T}(U, V, \{n_i\}) \\[2ex] \dfrac{p}{T} = \left(\dfrac{\partial S}{\partial V}\right)_{U,\{n_i\}} = \dfrac{p}{T}(U, V, \{n_i\}) \\[2ex] \dfrac{\mu_i}{T} = -\left(\dfrac{\partial S}{\partial n_i}\right)_{U,V} = \dfrac{\mu_i}{T}(U, V, \{n_i\}) \end{cases} \tag{6.37}$$

Un sistema semplice ad un solo componente è descritto da tre variabili estensive, cui corrispondono tre variabili intensive e tre equazioni di stato.
Le equazioni di stato possono spesso essere ricavate dall'esperimento o da considerazioni teoriche. Ci poniamo il problema di come si può risalire dalle equazioni di stato all'equazione fondamentale. In questa procedura possono sorgere almeno due difficoltaà.

1. In generale, se sono note le n derivate prime di una funzione rispetto alle sue n variabili indipendenti, non è possibile risalire in modo univoco alla funzione stessa. Pertanto la conoscenza delle equazioni di stato (6.37) non corrisponde in linea di principio alla piena conoscenza delle equazioni fondamentali (6.36).
2. Non tutte le equazioni di stato definite sopra possono essere ricavate indipendentemente dall'esperienza o da considerazioni teoriche. D'altra parte, le equazioni di stato (6.37) sono tutte indipendenti? Ad esempio, nel § 3.1 abbiamo visto che per un sistema semplice ad un solo componente sono sufficienti due sole equazioni di stato (termica e calorica) per definire tutte le proprietà termodinamiche.

La prima difficoltà può essere risolta tenendo conto che energia ed entropia sono definite a meno di una costante additiva arbitraria. La seconda difficoltà può essere risolta tenendo conto di un'ulteriore proprietà delle equazioni fondamentali, la loro omogeneità, come vedremo qui di seguito.

6.4.2 Omogeneità delle equazioni fondamentali

Come conseguenza del postulato di additività dell'entropia S (Postulato III), le equazioni fondamentali sono omogenee al primo ordine rispetto alle coordinate estensive (§ 5.3). In altri termini, se tutte le coordinate estensive vengono moltiplicate per un arbitrario fattore λ, anche la funzione risulta moltiplicata per λ:

$$U(\lambda S, \lambda V, \{\lambda n_i\}) = \lambda\, U(S, V, \{n_i\})\,, \qquad S(\lambda U, \lambda V, \{\lambda n_i\}) = \lambda\, S(U, V, \{n_i\})\,. \tag{6.38}$$

È interessante notare che le equazioni di stato (6.37) sono invece omogenee di ordine zero rispetto alle coordinate estensive: le coordinate intensive non modificano il loro valore se le coordinate estensive vengono moltiplicate per un fattore di scala.

Relazioni di Eulero

L'omogeneità (6.38) delle equazioni fondamentali consente di fissare la loro forma analitica.
Allo scopo, deriviamo le (6.38) rispetto al generico fattore di scala λ:

$$\frac{dU}{d\lambda} = \frac{\partial U}{\partial(\lambda S)}\, S + \frac{\partial U}{\partial(\lambda V)}\, V + \sum_i \frac{\partial U}{\partial(\lambda n_i)}\, n_i = U \tag{6.39}$$

$$\frac{dS}{d\lambda} = \frac{\partial S}{\partial(\lambda U)}\, U + \frac{\partial S}{\partial(\lambda V)}\, V + \sum_i \frac{\partial S}{\partial(\lambda n_i)}\, n_i = S \tag{6.40}$$

Poiché λ è un fattore arbitrario, possiamo porre $\lambda = 1$ nelle (6.39) e (6.40). Tenendo conto delle definizioni delle coordinate intensive (6.6) e (6.5), dalle (6.39) e (6.40) si ottengono le cosiddette relazioni di Eulero nelle due rappresentazioni rispettivamente dell'energia e dell'entropia:

$$U = T\,S - p\,V + \sum_i \mu_i\, n_i\,, \qquad S = \frac{1}{T}\,U + \frac{p}{T}\,V - \sum_i \frac{\mu_i}{T}\, n_i\,. \tag{6.41}$$

Possiamo fare due importanti considerazioni sulle relazioni di Eulero:

1) Le relazioni di Eulero sono lineari rispetto alle coordinate estensive.
2) Se in una data rappresentazione (energia o entropia) sono note tutte le equazioni di stato (6.37), esse possono essere sostituite nella corrispondente relazione di Eulero (6.41). La conoscenza di tutte le equazioni di stato equivale pertanto alla conoscenza di tutte le proprietà termodinamiche implicite nelle equazioni fondamentali (6.36).

Relazioni di Gibbs-Duhem

Un'ulteriore importante relazione generale può venire ricavata confrontando, per ciascuna rappresentazione, l'equazione fondamentale (6.36) con la relazione di Eulero (6.41). Consideriamo ad esempio la rappresentazione dell'energia. I differenziali dell'energia calcolati a partire dall'equazione fondamentale e dalla relazione di Eulero sono

$$\text{eq. fondam.:} \qquad dU = TdS - pdV + \sum \mu_i dn_i \tag{6.42}$$

$$\text{Eulero:} \qquad dU = TdS + SdT - pdV - Vdp + \sum \mu_i dn_i + \sum n_i d\mu_i \tag{6.43}$$

Analoghe equazioni si possono scrivere per la rappresentazione dell'entropia.

Uguagliando i secondi membri delle due equazioni (separatamente nelle due rappresentazioni) e semplificando i termini simili si ottengono le relazioni di Gibbs-Duhem nelle due rappresentazioni:

$$S\,dT - V\,dP + \sum_i n_i\,d\mu_i = 0\,, \qquad U\,d\Big(\frac{1}{T}\Big) + V\,d\Big(\frac{p}{T}\Big) - \sum_i n_i\,d\Big(\frac{\mu_i}{T}\Big) = 0\,. \tag{6.44}$$

Le (6.44) stabiliscono una relazione tra i differenziali delle coordinate intensive.
Se in una data rappresentazione (energia o entropia) sono note tutte le equazioni di stato meno una, l'equazione mancante può essere ricavata, a meno di una costante additiva, dall'integrazione della relazione di Gibbs-Duhem. Una volta note tutte le equazioni di stato, si può ricavare l'equazione fondamentale, naturalmente sempre a meno di una costante additiva.

6.4.3 Sistemi con un componente: grandezze molari

Per i sistemi con un solo componente le equazioni fondamentali possono essere espresse in modo particolarmente semplice.
Lo stato termodinamico di un sistema con un solo componente è individuato da tre coordinate estensive: (S, V, n) nella rappresentazione dell'energia, (U, V, n) nella rappresentazione dell'entropia.

Grandezze molari. Per un sistema chiuso con un solo componente è conveniente utilizzare le grandezze molari (energia molare, volume molare, entropia molare), convenzionalmente indicate dalle lettere minuscole:

$$u = U/n\,, \qquad v = V/n\,, \qquad s = S/n\,. \tag{6.45}$$

Equazioni fondamentali. Le equazioni fondamentali nelle due rappresentazioni dell'energia (a sinistra) e dell'entropia (a destra)

$$U \;=\; U(S, V, n)\,, \qquad S \;=\; S(U, V, n) \tag{6.46}$$

per un sistema chiuso (n costante) possono essere espresse in termini molari come

$$u = u(s, v)\,, \qquad s = s(u, v) \tag{6.47}$$

ed i loro differenziali sono

$$du = T\,ds - p\,dv\,, \qquad ds = \frac{1}{T}\,du + \frac{p}{T}\,dv\,. \tag{6.48}$$

Si noti che le equazioni fondamentali (6.47) non contengono coordinate estensive e quindi non valgono più le considerazioni circa l'omogeneità.
Dalle (6.48) si vede che per ogni rappresentazione sono definite due coordinate intensive. Se sono note le due corrispondenti equazioni di stato – ad esempio $T(s, v)$ e $p(s, v)$ nella rappresentazione dell'energia – sostituendole nelle (6.48) e integrando, si possono ottenere le equazioni fondamentali (6.47), ovviamente a meno di una costante di integrazione.

Relazioni di Eulero. Partendo dalle relazioni di Eulero (6.41) riferite ad un solo componente

$$U = T\,S - p\,V + \mu\,n\,, \qquad S = \frac{1}{T}\,U + \frac{p}{T}\,V - \frac{\mu}{T}\,n\,, \tag{6.49}$$

e dividendo per il numero n di moli si ottengono le relazioni di Eulero per le grandezze molari:

$$u = T\,s - p\,v + \mu\,, \qquad s = \frac{1}{T}\,u + \frac{p}{T}\,v - \frac{\mu}{T}\,. \tag{6.50}$$

Ancora si può osservare che se sono note due equazioni di stato – ad esempio $T(s, v)$ e $p(s, v)$ nella rappresentazione dell'energia – sostituendole nelle (6.50) non si può ricostruire in modo univoco le equazioni fondamentali, in quanto manca la conoscenza del potenziale chimico μ.

Relazioni di Gibbs-Duhem. Le relazioni di Gibbs-Duhem (6.44) per un sistema con un solo componente diventano

$$s\,dT - v\,dp + d\mu = 0\,, \qquad u\,d\Big(\frac{1}{T}\Big) + v\,d\Big(\frac{p}{T}\Big) - d\Big(\frac{\mu}{T}\Big) = 0\,. \tag{6.51}$$

Potenziale chimico. Il potenziale chimico μ si può calcolare, a meno di una costante additiva, a partire dalle due equazioni di stato – ad esempio $T(s,v)$ e $p(s,v)$ nella rappresentazione dell'energia – mediante due procedure alternative:

a) dalle relazioni di Eulero (6.50) una volta ricavata l'equazione fondamentale (6.47),
b) integrando le relazioni di Gibbs-Duhem (6.51).

6.4.4 Esempio: il gas ideale monoatomico

È utile cercare di capire il significato dei concetti appena introdotti applicandoli ad un sistema particolarmente semplice e ben noto, il gas ideale monoatomico.

Equazioni di stato

Le proprietà note dei gas consentono di scrivere le due equazioni di stato empiriche, cosiddette termica e calorica (§ 3.1), del gas ideale monoatomico:

$$\text{equazione termica:} \qquad pV = nRT\,, \tag{6.52}$$

$$\text{equazione calorica:} \qquad U = (3/2)nRT\,. \tag{6.53}$$

Le equazioni di stato si ricavano per via sperimentale – dalle leggi di Boyle e Gay-Lussac la (6.52), dalla misura del calore specifico la (6.53) – considerando il limite per basse densità.
A rigore, l'equazione calorica ottenuta dalla misurazione del calore specifico dovrebbe contenere una costante additiva arbitraria. La (6.53) si basa sul modello cinetico del gas ideale, nel quale l'energia interna U è di natura puramente cinetica, e non contiene pertanto costanti additive arbitrarie.

Ricerca dell'equazione fondamentale

Vogliamo ricavare un'equazione fondamentale a partire dalle conoscenza delle equazioni di stato empiriche (6.52) e (6.53).

Notiamo subito che le (6.52) e (6.53) corrispondono alle prime due equazioni di stato (6.37) nella rappresentazione dell'entropia:

$$\frac{1}{T} = \frac{3nR}{2U}\,, \qquad \frac{p}{T} = \frac{nR}{V}\,. \tag{6.54}$$

È pertanto ragionevole lavorare nella rappresentazione dell'entropia e cercare di determinare l'equazione fondamentale $S = S(U,V,n)$.
Inseriamo le (6.54) nella relazione di Eulero (6.49) per la rappresentazione dell'entropia, ottenendo

$$S = \frac{5}{2}\,nR - \frac{\mu}{T}\,n\,. \tag{6.55}$$

La (6.55) non è evidentemente sufficiente. Per ottenere un'equazione fondamentale dobbiamo esprimere anche la coordinata intensiva μ/T in funzione delle coordinate estensive.

Possiamo affrontare il problema con due differenti procedimenti, il primo di carattere più generale, il secondo limitato a sistemi chiusi ($dn = 0$).

Primo procedimento

Le relazioni di Gibbs-Duhem (6.44) collegano i differenziali delle coordinate intensive. Per un sistema a un componente nella rappresentazione dell'entropia la relazione di Gibbs-Duhem

$$U\,d\left(\frac{1}{T}\right) + V\,d\left(\frac{p}{T}\right) - n\,d\left(\frac{\mu}{T}\right) = 0 \tag{6.56}$$

consente quindi di esprimere il differenziale della variabile intensiva μ/T in funzione dei differenziali delle altre due variabili intensive, che a loro volta possono venire calcolati differenziando le (6.54) rispetto alle variabili estensive:

$$\begin{aligned} d\left(\frac{\mu}{T}\right) &= \frac{U}{n}\,d\left(\frac{1}{T}\right) + \frac{V}{n}\,d\left(\frac{p}{T}\right) \\ &= \frac{U}{n}\left[-\frac{3nR}{2U^2}\,dU + \frac{3R}{2U}\,dn\right] + \frac{V}{n}\left[-\frac{nR}{V^2}\,dV + \frac{R}{V}\,dn\right] \\ &= -\frac{3}{2}\,R\,\frac{dU}{U} - R\,\frac{dV}{V} + \frac{5}{2}\,R\,\frac{dn}{n}\,. \end{aligned} \tag{6.57}$$

L'integrale indefinito della (6.57)

$$\frac{\mu}{T} = -\frac{3}{2}\,R\,\ln U - R\,\ln V + \frac{5}{2}\,R\,\ln n + \text{costante}\,, \tag{6.58}$$

una volta inserito nella (6.55), consente di ricavare l'equazione fondamentale per il gas ideale monoatomico a meno di una costante additiva arbitraria:

$$S = \frac{5}{2}\,nR + \frac{3}{2}\,nR\,\ln U + nR\,\ln V - \frac{5}{2}\,nR\,\ln n + \text{costante}. \tag{6.59}$$

La presenza della costante additiva incognita nella (6.59) rende impossibile verificare l'omogeneità dell'equazione.

È più conveniente integrare la (6.57) in modo definito rispetto ad uno stato di riferimento (U_0, V_0, n_0). L'integrale definito della (6.57) è

$$\frac{\mu}{T} = \left(\frac{\mu}{T}\right)_0 - \frac{3}{2}\,R\,\ln\frac{U}{U_0} - R\,\ln\frac{V}{V_0} + \frac{5}{2}\,R\,\ln\frac{n}{n_0}\,; \tag{6.60}$$

inserendolo nella (6.55) si ottiene l'equazione fondamentale nella forma

$$\begin{aligned} S(U,V,n) &= \frac{5}{2}\,nR - n\,\left(\frac{\mu}{T}\right)_0 + \frac{3}{2}\,nR\,\ln\frac{U}{U_0} + nR\,\ln\frac{V}{V_0} - \frac{5}{2}\,nR\,\ln\frac{n}{n_0} \\ &= \frac{5}{2}\,nR - n\,\left(\frac{\mu}{T}\right)_0 + nR\ln\left[\left(\frac{U}{U_0}\right)^{3/2}\left(\frac{V}{V_0}\right)\left(\frac{n}{n_0}\right)^{-5/2}\right] \end{aligned} \tag{6.61}$$

Possiamo fare alcune semplici osservazioni sull'equazione fondamentale (6.61) che abbiamo così ottenuto:

- L'equazione è l'omogenea rispetto alle variabili estensive U, V, n, come richiesto dal Postulato III.
- L'entropia S è monotona crescente rispetto all'energia U, ancora come richiesto dal Postulato III. La forma analitica mostra anche che la concavità della curva $S(U)$ è rivolta verso il basso.
- La validità dell'equazione fondamentale è limitata alle tempertaure per cui sono valide le equazioni di stato di partenza (6.52) e (6.53).
- L'equazione contiene un termine costante incognito $(\mu/T)_0$. Formalmente ciò è dovuto al fatto che siamo partiti da due sole equazioni di stato anziché tre. Il risultato è comunque consistente con il fatto che nella Termodinamica dei cicli l'entropia è definita a meno di una costante additiva.

Secondo procedimento

Se il sistema è chiuso, per cui il numero n di moli è costante, si possono considerare le grandezze molari (6.45) e integrare il differenziale (6.48)

$$ds = \frac{1}{T}\,du + \frac{p}{T}\,dv\,, \tag{6.62}$$

senza la necessità di ricorrere all'equazione di Gibbs-Duhem.
Sostituendo nella (6.62) le equazioni di stato (6.54) in forma molare

$$\frac{1}{T} = \frac{3R}{2u}\,, \qquad \frac{p}{T} = \frac{R}{v} \tag{6.63}$$

e integrando si ottiene l'espressione dell'entropia molare:

$$s = s_0 + \frac{3}{2}\,R\,\ln\frac{u}{u_0} + R\,\ln\frac{v}{v_0}\,, \tag{6.64}$$

dove s_0 è l'entropia molare relativa ad uno stato termodinamico di riferimento. Per confronto con la (6.61), ponendo $n = n_0 = 1$ si ha che

$$s_0 \;=\; \frac{5}{2}R - \left(\frac{\mu}{T}\right)_0\,. \tag{6.65}$$

Considerazioni finali

L'esercizio fatto qui sopra sul gas ideale consente di determinare la forma analitica di un'equazione fondamentale e di apprezzare le relazioni tra equazione fondamentale ed equazioni di stato per un sistema particolarmente semplice.

Le equazioni fondamentali (6.61) e (6.64) che abbiamo trovato hanno un aspetto poco familiare. In realtà, la loro utilità pratica è piuttosto limitata, in quanto è inusuale avere a che fare con sistemi in cui una delle variabili indipendenti è l'energia interna U. Molto più frequentemente si devono trattare sistemi descritti in termini di volume e temperatura (V, T) oppure di volume e pressione (V, p). È quindi naturale chiedersi se esistano equazioni fondamentali basate su insiemi di coordinate diverse da quelli che abbiamo considerato finora, cioè ad esempio $(T, V, \{n_i\})$ o $(T, p, \{n_i\})$. A questo problema daremo risposta nel prossimo Capitolo 7.

La (6.60) ci dà un'espressione del potenziale chimico che dipende dall'energia interna U, oltre che dalla coordinate (T, V, n). L'introduzione di nuove rappresentazioni consentirà di arrivare in modo semplice, al § 11.1, ad un'espressione del potenziale chimico dei gas ideali in funzione di temperatura e pressione.

Capitolo 7

Equazioni fondamentali alternative

Nei due Capitoli precedenti, 5 e 6, lo stato termodinamico dei sistemi è stato descritto mediante le coordinate estensive. Sono state considerate due diverse scelte di coordinate estensive, la rappresentazione dell'entropia e la rappresentazione dell'energia. Per ciascuna delle due rappresentazioni, le proprietà termodinamiche dei sistemi sono contenute in una funzione fondamentale

$$S(U, V, \{n_i\}) \qquad \text{oppure} \qquad U(S, V, \{n_i\})\,. \tag{7.1}$$

Le due rappresentazioni, dell'energia e dell'entropia, sono collegate da una semplice rotazione di assi nello spazio di Gibbs delle coordinate estensive.
Abbiamo anche visto come, in ciascuna delle due rappresentazioni, ad ogni coordinata estensiva sia associata una coordinata intensiva coniugata (§ 6.1). Le coordinate intensive sono in genere più facilmente controllabili in laboratorio (molti esperimenti si eseguono in condizioni di pressione e temperatura prefissate). In molti casi di interesse pratico è pertanto utile descrivere le proprietà termodinamiche mediante equazioni fondamentali in cui una o più coordinate estensive sono sostituite dalle coordinate intensive coniugate.

7.1 Trasformate di Legendre

Il formalismo matematico che consente un adattamento flessibile della descrizione termodinamica ai diversi tipi di sistemi di interesse pratico, sostituendo quando necessario le coordinate estensive con le coordinate intensive, è basato sulle trasformate di Legendre.

7.1.1 Posizione del problema

Per fissare le idee, consideriamo esplicitamente la rappresentazione dell'energia, e indichiamo rispettivamente con X_i e Y_i le coordinate estensive e le coordinate intensive. La funzione $U(X_1, X_2, X_3, \ldots)$ è per ipotesi continua e derivabile e contiene tutta l'informazione termodinamica sul sistema. Ciò significa che, nota la funzione $U(X_1, X_2, X_3, \ldots)$, si possono calcolare le sue derivate; abbiamo già visto che le derivate prime rispetto alle coordinate estensive X_i corrispondono alle coordinate intensive Y_i, ad esempio, per un sistema con un componente, T, p, μ. Come vedremo più avanti, derivate di ordine superiore rispetto alle coordinate sia estensive che intensive corrispondono ad ulteriori grandezze che caratterizzano il comportamento termodinamico del sistema; ad esempio i calori specifici, le compressibilità, i coefficienti di espansione termica.
Il problema che ci poniamo ora è il seguente: come è possibile esprimere tutte le proprietà termodinamiche mediante una nuova funzione in cui una o più coordinate estensive sono sostituite dalle corrispondenti coordinate intensive?
Il problema del cambio di variabili non è banale, e lo affronteremo considerando prima un caso unidimensionale.

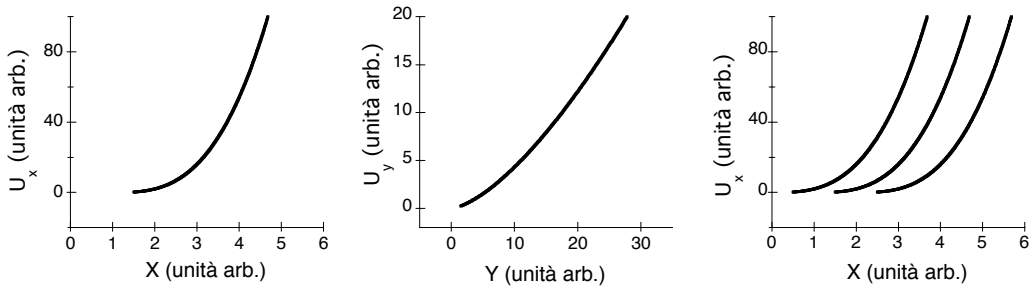

Figura 7.1: Illustrazione del caso unidimensionale descritto nel § 7.1.2. A sinistra la funzione $U_x(X)$ di partenza. Al centro la corrispondente funzione $U_y(Y)$, dove $Y = dU_x/dX$. A destra esempi di diverse funzioni U_x cui corrisponde la stessa funzione $U_y(Y)$ rappresentata al centro.

7.1.2 Caso unidimensionale, soluzione insufficiente

Supponiamo di avere una funzione $U = U_x(X)$, continua e differenziabile (Fig. 7.1, a sinistra). Ad ogni valore di X è possibile associare il valore della derivata prima $Y(X) = dU_x/dX$. Si può così costruire una nuova funzione $U = U_y(Y)$ (Fig. 7.1, al centro).
Ad ogni funzione $U_x(X)$ corrisponde perciò una sola funzione $U_y(Y)$.
È immediato però verificare che alla funzione $U_y(Y)$ corrispondono infinite funzioni $U_x(X)$ (Fig. 7.1, a destra). La trasformazione $U_x(X) \to U_y(Y)$ ha fatto perdere informazione. La funzione $U_y(Y)$ non contiene tutte le informazioni contenute nella $U_x(X)$, e quindi non sarebbe una buona funzione fondamentale termodinamica.

Esempio: Supponiamo che la funzione $U = U_x(X)$ abbia la forma analitica $U = AX^3$, dove A è una costante. La derivata prima è $Y = dU_x/dX = 3AX^2$. Se è nota la funzione di partenza $U_x = AX^3$, per qualsiasi valore di X sono definiti univocamente i valori di U e delle sue derivate; ad esempio, quando $X = 0$ si ha $U = U_x = 0$ e $Y = 0$.
Sostituendo $X = (Y/3A)^{1/2}$ nella U_x, possiamo ottenere un'espressione di U in funzione di Y: $U_y(Y) = Y^{3/2}/(3^{3/2}A^{1/2})$.
La nuova funzione $U_y(Y)$ non contiene tutta l'informazione contenuta nella funzione di partenza $U_x(X)$. È facile verificare infatti che qualsiasi funzione del tipo $U_x = A(X - X_0)^3$, con X_0 costante, dà origine alla stessa funzione $U_y(Y) = Y^{3/2}/(3^{3/2}A^{1/2})$. In altri termini, se è nota la funzione $U_y(Y)$, per qualsiasi valore di Y è definito univocamente il valore di U, ma non quello di X.

(?) Si ripetano le considerazioni dell'esempio precedente per due altre funzioni di partenza: $U_x = AX^2$ e $U_x = A \ln X$.

7.1.3 Trasformate di Legendre nel caso unidimensionale

Una soluzione al problema che ci siamo posti, di sostituire una variabile indipendente con la corrispondente derivata prima della funzione senza perdere informazioni sul sistema, si basa sul meccanismo delle trasformate di Legendre.
Geometricamente, la curva che rappresenta una funzione $U(X)$ nel piano X, U può essere considerata alternativamente come

a) luogo di punti, ciascuno dei quali individuato dalla coppia di coordinate, ascissa e ordinata, (X, U) (Fig. 7.2, a sinistra); come abbiamo visto, è questa rappresentazione che consente di passare in modo naturale dalla rappresentazione dell'entropia a quella dell'energia, e viceversa;
b) inviluppo di rette, ciascuna delle quali caratterizzata da una la pendenza Y e un'intercetta Φ (Fig. 7.2, al centro); ogni punto della curva è univocamente individuato dalla coppia di valori

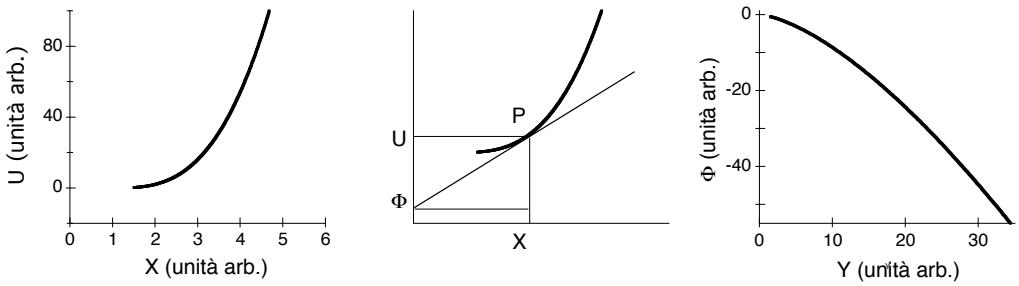

Figura 7.2: Illustrazione del meccanismo della trasformata di Legendre. A sinistra la funzione $U(X)$ di partenza, uguale alla funzione $U_x(X)$ della Fig. 7.1. Il grafico al centro visualizza la relazione tra la variabile X, la funzione U, l'intercetta Φ e la pendenza Y in un generico punto P. A destra la trasformata di Legendre $\Phi(Y) = U - XY$.

(Y, Φ); è questa la rappresentazione che considereremo qui sotto per introdurre trasformata di Legendre.

Pendenza Y e intercetta Φ della retta tangente sono legate dalla relazione

$$Y = \frac{\Delta U}{\Delta X} = \frac{U - \Phi}{X}\,, \tag{7.2}$$

per cui l'intercetta Φ (che ha le stesse dimensioni della funzione U) può essere espressa come

$$\boxed{\Phi = U - YX} \tag{7.3}$$

La funzione $\Phi(Y)$ (Fig. 7.2, a destra) è detta trasformata di Legendre della funzione di partenza $U(X)$. Essa esprime l'intercetta in funzione della pendenza, e corrisponde in modo univoco alla funzione di partenza $U(X)$.
Il differenziale della funzione $\Phi(Y)$ è

$$d\Phi = dU - Y\,dX - X\,dY = -X\,dY \qquad (\text{perché } \; dU = Y\,dX)\,. \tag{7.4}$$

La funzione $\Phi(Y)$ mantiene inalterato il contenuto informativo della $U(X)$. Dalla $\Phi(Y)$ si può infatti risalire in modo univoco, mediante trasformata inversa, alla $U(X)$.
Sinteticamente, le due funzioni equivalenti sono:

$$\begin{aligned} U &= U(X) & \qquad \Phi &= \Phi(Y) \\ dU &= Y\,dX & \qquad d\Phi &= -X\,dY \\ \frac{dU}{dX} &= Y & \qquad \frac{d\Phi}{dY} &= -X \end{aligned} \tag{7.5}$$

collegate dalle trasformate di Legendre:

$$\Phi = U - YX \quad \longleftrightarrow \quad U = \Phi + XY\,. \tag{7.6}$$

Esempio: Consideriamo ancora la funzione $U(X) = AX^3$ dell'esempio precedente. La derivata prima è $Y = dU/dX = 3AX^2$, per cui $X = (Y/3A)^{1/2}$. La trasformata di Legendre della funzione $U(X)$ è la nuova funzione $\Phi(Y) = U - XY = -2\,Y^{3/2}/(3^{3/2}A^{1/2})$.
La trasformata inversa è $U(X) = \Phi(Y) + XY$. La conoscenza di $\Phi(Y)$ consente di risalire in modo univoco alla $U(X)$.

(?) Si calcolino le trasformate di Legendre delle due funzioni di partenza: $U_x = AX^2$ e $U_x = A\,\ln X$.

(?) Cosa succede nel caso $U = AX$, cioè nel caso di dipendenza lineare di U da X ?

7.1.4 Trasformate di Legendre in più dimensioni

Passiamo ora a considerare il caso, rilevante per la Termodinamica, di una funzione di più variabili:

$$U = U(X_1, X_2, X_3, \ldots) \tag{7.7}$$

$$dU = \sum_i Y_i \, dX_i \,, \qquad Y_i = \left(\frac{\partial U}{\partial X_i}\right)_{(X_j \neq X_i)} \tag{7.8}$$

Generalizzando la (7.3), possiamo calcolare le trasformate di Legendre della funzione $U(X_1, X_2, X_3, \ldots)$ rispetto ad una o più coordinate intensive Y_i.
Ad esempio, la trasformata di Legendre relativa alle due coordinate Y_r e Y_s è

$$\begin{aligned} U[Y_r, Y_s] &= \Phi(X_1, \ldots, X_{r-1}, Y_r, Y_s, X_{s+1}, \ldots) \\ &= U - X_r Y_r - X_s Y_s \end{aligned} \tag{7.9}$$

e il suo differenziale è

$$d\,\Phi = -X_r \, dY_r - X_s \, dY_s + \sum_{i \neq r,s} Y_i \, dX_i \,. \tag{7.10}$$

La trasformata inversa della (7.9),

$$\Phi[X_r, X_s] = \Phi + X_r Y_r + X_s Y_s \tag{7.11}$$

restituisce la funzione di partenza $U(X_1, X_2, X_3, \ldots)$.

Esempio: Un esempio particolarmente interessante di applicazione delle trasformate di Legendre può essere tratto dalla meccanica analitica. Il comportamento meccanico di un sistema può essere dedotto dalla conoscenza della lagrangiana $\mathcal{L}(q_i, \dot{q}_i)$, funzione delle coordinate generalizzate q_i e delle loro derivate temporali $\dot{q}_i$. Alternativamente, si può utilizzare l'hamiltoniana $\mathcal{H}(q_i, p_i)$, funzione delle coordinate generalizzate q_i e dei momenti coniugati $p_i = \partial\mathcal{L}/\partial\dot{q}_i$. La connessione tra lagrangiana e hamiltoniana è data dalla trasformazione di Legendre

$$-\mathcal{H} = \mathcal{L} - \sum_i p_i \dot{q}_i$$

.

7.2 Trasformate di Legendre in termodinamica

Applichiamo ora il formalismo delle trasformate di Legendre al caso delle equazioni fondamentali della termodinamica. Ci dedicheremo essenzialmente al caso della rappresentazione dell'energia, che riveste un maggiore interesse pratico, e faremo solo un piccolo cenno alla rappresentazione dell'entropia.

7.2.1 Rappresentazione dell'energia

Partiamo dall'equazione fondamentale e dalla sua forma differenziale

$$U = U(S, V, \{n_i\}) \,, \tag{7.12}$$

$$dU = T \, dS - p \, dV + \sum_i \mu_i \, dn_i \tag{7.13}$$

e consideriamo le sue possibili trasformate di Legendre.

Entalpia

L'entalpia H è la trasformata di Legendre dell'energia interna U rispetto alla pressione p:

$$U[p] = U + pV = H(S, p, \{n_i\})\,. \tag{7.14}$$

L'entalpia è funzione delle coordinate indipendenti $S, p, \{n_i\}$. Il suo differenziale è

$$\begin{aligned} dH &= dU + p\,dV + V\,dp \\ &= T\,dS + V\,dp + \sum\nolimits_i \mu_i\,dn_i\,. \end{aligned} \tag{7.15}$$

Energia libera di Helmholtz

L'energia libera di Helmholtz F è la trasformata di Legendre dell'energia interna U rispetto alla temperatura T:

$$U[T] = U - TS = F(T, V, \{n_i\})\,. \tag{7.16}$$

L'energia libera di Helmholtz è funzione delle coordinate indipendenti $T, V, \{n_i\}$. Il suo differenziale è

$$\begin{aligned} dF &= dU - T\,dS - S\,dT \\ &= -S\,dT - p\,dV + \sum\nolimits_i \mu_i\,dn_i\,. \end{aligned} \tag{7.17}$$

Nota: Nella letteratura di lingua tedesca la funzione di Helmholtz è indicata con la lettera A (da "Arbeit" = lavoro). La lettera A è anche suggerita dalla IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry).

Energia libera di Gibbs

L'energia libera di Gibbs G (detta anche entalpia libera) è la trasformata di Legendre dell'energia interna U rispetto a temperatura T e pressione p:

$$U[T, p] = U - TS + pV = G(T, p, \{n_i\})\,. \tag{7.18}$$

L'energia libera di Gibbs può anche essere considerata la trasformata di Legendre dell'entalpia H rispetto alla temperatura T, oppure della funzione di Helmholtz F rispetto alla pressione p.
L'energia libera di Gibbs è funzione delle coordinate indipendenti $T, p, \{n_i\}$. Il suo differenziale è

$$\begin{aligned} dG &= dU - T\,dS - S\,dT + p\,dV + V\,dp \\ &= -S\,dT + V\,dp + \sum\nolimits_i \mu_i\,dn_i\,. \end{aligned} \tag{7.19}$$

Potenziale gran-canonico

Il potenziale gran-canonico Ω è la trasformata di Legendre dell'energia interna U rispetto alla temperatura T e ai potenziali chimici μ_i:

$$U[T, \{\mu_i\}] = U - TS - \sum\nolimits_i \mu_i\,n_i = \Omega(T, V, \{\mu_i\})\,. \tag{7.20}$$

Il potenziale gran-canonico è funzione delle coordinate indipendenti $T, V, \{\mu_i\}$. Il differenziale è

$$\begin{aligned} d\Omega &= dU - T\,dS - S\,dT - \mu\,dn - \sum _ini\,d\mu_i \\ &= -S\,dT - p\,dV - \sum _in_i\,d\mu_i\,. \end{aligned} \tag{7.21}$$

Nel caso di un sistema con un solo componente, il potenziale gran-canonico è

$$U[T, \mu] = U - TS - \mu\,n = \Omega(T, V, \mu)\,, \tag{7.22}$$

funzione delle coordinate indipendenti T, V, μ. Il suo differenziale è

$$\begin{aligned} d\Omega &= dU - T\,dS - S\,dT - \mu\,dn - n\,d\mu \\ &= -S\,dT - p\,dV - n\,d\mu\,. \end{aligned} \tag{7.23}$$

7.2.2 Conseguenze dell'omogeneità dell'equazione fondamentale

Al § 6.4 abbiamo visto che l'omogeneità delle equazioni fondamentali porta alle relazioni di Eulero (6.41). In particolare, la relazione di Eulero per la rappresentazione dell'energia è

$$U = TS - pV + \sum_i \mu_i n_i \,. \tag{7.24}$$

È facile, a partire dalla (7.24), trovare le relazioni di Eulero per le funzioni H, F, G, Ω:

$$H = U + pV = TS + \sum_i \mu_i n_i \tag{7.25}$$

$$F = U - TS = -pV + \sum_i \mu_i n_i \tag{7.26}$$

$$G = U + pV - TS = \sum_i \mu_i n_i \tag{7.27}$$

$$\Omega = -pV \tag{7.28}$$

Nota: La progressiva riduzione del numero di termini a secondo membro nel passare dalla (7.24) alle (7.25) e (7.26) e infine alla (7.27) è dovuta alla progressiva sostituzione delle variabili estensive, rispetto alle quali la funzione è omogenea di ordine 1, alle variabili intensive, rispetto alle quali la funzione è omogenea di ordine 0.

Energia libera di Gibbs e potenziale chimico

È utile approfondire l'espressione (7.27) relativa all'energia libera di Gibbs. Per un sistema con un solo componente, la relazione di Eulero (7.27) diviene

$$G = \mu n \,, \tag{7.29}$$

da cui è immediato vedere che il potenziale chimico μ corrisponde all'energia libera di Gibbs molare:

$$\mu = \frac{G}{n} = g \,. \tag{7.30}$$

Un importante caso limite

Ci si può chiedere se ha senso sostituire *tutte* le coordinate estensive con le corrispondenti coordinate intensive. Eseguendo la trasformata di Legendre rispetto a tutte le coordinate e confrontando il risultato con la relazione di Eulero (7.24) si trova

$$U[T, p, \{n_i\}] = U - TS + pV - \sum_i \mu_i n_i = 0 \,. \tag{7.31}$$

Evidentemente la trasformata di Legendre rispetto a tutte le coordinate termodinamiche è priva di significato. Sostituendo tutte le coordinate estensive con le coordinate intensive si perde infatti l'informazione fondamentale circa le dimensioni del sistema.

Nota: Può essere istruttivo fare un confronto con il caso della trasformazione canonica tra formalismo lagrangiano e formalismo hamiltoniano. Consideriamo il caso semplicissimo di una particella in moto libero. La funzione di Lagrange è $\mathcal{L} = mv^2/2$, il momento coniugato è $p = d\mathcal{L}/dv$ e la funzione di Hamilton è $\mathcal{H} = pv - \mathcal{L} = mv^2/2$.
La trasformata rispetto a tutte le variabili (qui caso una sola) rimane in questo caso significativa. Perché?

7.2.3 Rappresentazione dell'entropia

Anche nella rappresentazione dell'entropia è possibile generare nuove equazioni fondamentali a partire dalla funzione $S(U, V, \{n_i\})$ mediante trasformate di Legendre. Le nuove funzioni vengono

talora chiamate funzioni di Massieu. Ad esempio:

$$S\,[1/T] = S - \frac{1}{T}U \qquad = -\frac{F}{T} \tag{7.32}$$

$$S\,[p/T] = S - \frac{p}{T}V \tag{7.33}$$

$$S\,[1/T, p/T] = S + \frac{1}{T}U - \frac{p}{T}V = -\frac{G}{T}\,. \tag{7.34}$$

7.3 Relazioni matematiche tra le grandezze termodinamiche

Concludiamo questo capitolo, a carattere piuttosto formale, con alcune relazioni matematiche che vengono usate molto frequentemente in Termodinamica, tipicamente per collegare grandezze agevolmente misurabili a grandezze non misurabili, o per ridurre il numero di variabili di un problema.

7.3.1 Relazioni di Maxwell

Data una funzione $Z = Z(x_1, x_2, ..., x_n)$ di n variabili, continua e dotata di tutte le derivate prime e seconde, si dimostra l'invarianza delle derivate parziali seconde miste rispetto allo scambio delle variabili indipendenti:

$$\frac{\partial^2 Z}{\partial x_i \partial x_k} = \frac{\partial^2 Z}{\partial x_k \partial x_i}\,. \tag{7.35}$$

Consideriamo ora i differenziali delle prime quattro funzioni termodinamiche introdotte al § 7.2:

$$dU = T\,dS - p\,dV + \sum\nolimits_i \mu_i dn_i \tag{7.36}$$

$$dH = T\,dS + V\,dp + \sum\nolimits_i \mu_i dn_i \tag{7.37}$$

$$dF = -S\,dT - p\,dV + \sum\nolimits_i \mu_i dn_i \tag{7.38}$$

$$dG = -S\,dT + V\,dp + \sum\nolimits_i \mu_i dn_i \tag{7.39}$$

I differenziali (7.36) - (7.39) hanno tutti la forma

$$\begin{aligned} dZ &= M\,dx + N\,dy + \sum\nolimits_i \mu_i dn_i \\ &= \left(\frac{\partial Z}{\partial x}\right) dx + \left(\frac{\partial Z}{\partial y}\right) dy + \sum\nolimits_i \mu_i dn_i\,. \end{aligned} \tag{7.40}$$

Facendo uso della (7.35), si può ricavare dalla (7.40) la relazione

$$\left(\frac{\partial M}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial N}{\partial x}\right)_y\,. \tag{7.41}$$

Applicando la (7.41) a ciascuna delle (7.36)-(7.39) si ottengono le seguenti *relazioni di Maxwell*:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V \tag{7.42}$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p \tag{7.43}$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \tag{7.44}$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \tag{7.45}$$

Si noti che altre relazioni di Maxwell si possono ottenere coinvolgendo anche i termini $\mu_i\, dn_i$ oppure eventuali termini di lavoro generalizzato $đW_j^* = \xi_j^*\, dX_j^*$.
Ci siamo limitati qui a considerare le relazioni di Maxwell di cui faremo uso più frequente nel seguito.

Esempio: Al § 10.1 studieremo in dettaglio il bilancio energetico di un sistema chiuso sottoposto a compressione in condizioni isoterme, partendo dal differenziale dell'energia $dU = T\, dS - p\, dV$ e riscrivendolo in funzione delle variabili T e p. Poiché per ipotesi $dT = 0$, si trova

$$dU \;=\; T\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T dp - p\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T dp\,.$$

La relazione di Maxwell (7.45) consente di trasformare la derivata dell'entropia S rispetto alla pressione p nella derivata del volume V rispetto alla temperatura T:

$$dU \;=\; -T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dp - p\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T dp\,.$$

Le due derivate parziali corrispondono a grandezze facilmente misurabili, il coefficiente di espansione termica e la compressibilità isoterma

$$\beta \;=\; \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dp\,, \qquad \chi_T \;=\; -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T dp\,.$$

7.3.2 Altre utili identità matematiche

Supponiamo di avere tre variabili x, y, z collegate da una relazione implicita

$$F(x, y, z) \;=\; 0\,. \tag{7.46}$$

Esplicitiamo e differenziamo separatamente $x(y, z)$ e $y(x, z)$:

$$dx = \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z dy + \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y dz\,, \qquad dy = \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z dx + \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x dz\,. \tag{7.47}$$

Sostituiamo nel differenziale dx di sinistra l'espressione del differenziale dy di destra, e otteniamo

$$\left[\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z - 1\right] dx + \left[\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x + \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y\right] dz \;=\; 0\,. \tag{7.48}$$

Se scegliamo x e z come variabili indipendenti, l'equazione (7.48) deve essere soddisfatta per qualsiasi valore di dx e dz. Devono cioè essere identicamente nulle entrambe le espressioni tra parentesi quadra.
Annullando l'espressione nella prima parentesi quadra della (7.48) si ottiene la relazione

$$\boxed{\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \;=\; \frac{1}{\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z}\,.} \tag{7.49}$$

Annullando l'espressione nella seconda parentesi quadra della (7.48) si ottiene la relazione

$$\left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y \;=\; -\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x\,, \tag{7.50}$$

cioè

$$\boxed{\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y \;=\; -1\,.} \tag{7.51}$$

Si verifica che le relazioni (7.49) e (7.51) valgono anche nel caso esistano più di tre variabili indipendenti, ad esempio per una relazione implicita $F(x, y, z, w) = 0$.

Esempio 1: Al § 9.4, nella dimostrazione della relazione che intercorre tra calori specifici a pressione e a volume costante, faremo uso della (7.49) per trasformare

$$\frac{1}{\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p} = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p .$$

Esempio 2: Al § 10.4, dedicato allo studio dell'espansione libera adiabatica di un gas, faremo uso della (7.50) per svolgere la relazione tra pressione e temperatura a volume costante:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = -\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p .$$

Esempio 3: Al § 9.4, dedicato alle relazioni tra le funzioni risposta, faremo uso della (7.50) per esprimere il coefficiente di espansione termica in modo alternativo:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = -\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T .$$

Capitolo 8

I potenziali termodinamici

In questo Capitolo 8 studieremo più in dettaglio il significato fisico delle funzioni termodinamiche U, H, F e G, che abbiamo introdotto in modo formale al Capitolo 7. Tali funzioni sono spesso denominate *potenziali termodinamici* per motivi che chiariremo tra poco.
Per ognuna delle funzioni seguiremo uno stesso percorso di approfondimento:

1. Uso delle funzioni termodinamiche per descrivere le proprietà di equilibrio dei sistemi semplici e le trasformazioni reversibili.
   Considereremo in particolare
   - il lavoro reversibile di compressione, svolto a entropia S costante oppure a temperatura T costante,
   - il calore scambiato reversibilmente a volume V oppure a pressione p costante.
2. Studio di processi che avvengono in sistemi compositi, per determinare il segno delle variazioni delle funzioni termodinamiche nel passaggio da uno stato iniziale di equilibrio vincolato ad uno stato finale di equilibrio non vincolato.
   Tali variazioni, che sono sempre negative,
   - nel caso di processi irreversibili corrispondono alle variazioni positive di entropia del sistema isolato costituito dal sistema in studio e dal suo ambiente (globalmente indicati come "universo" termodinamico);
   - nel caso di processi reversibili misurano il lavoro massimo ottenibile a seguito della rimozione dei vincoli (da cui il nome di *potenziali termodinamici*).
3. Enunciato delle condizioni di equilibrio termodinamico.

Nel paragrafo § 8.5 accenneremo ai processi che comportano variazioni delle coordinate n_i nei sistemi chiusi (reazioni chimiche, trasporto di materia e transizioni di fase).

8.1 Energia interna U

Come abbiamo visto, le proprietà termodinamiche di un sistema possono essere riassunte nell'equazione fondamentale

$$U = U(S, V, \{n_i\}, \{X_j\}) \,, \tag{8.1}$$

dove S e V sono rispettivamente l'entropia e il volume del sistema, n_i sono le quantità molari del componente i-mo. Con $\{X_j\}$ indichiamo per completezza le ulteriori coordinate termodinamiche necessarie a descrivere eventuali proprietà magnetiche, elastiche, etc. Nel seguito di questo capitolo, per semplificare la notazione, ne terremo conto solo quando strettamente necessario.

8.1.1 Sistemi semplici all'equilibrio

Per un sistema semplice in condizioni di equilibrio termodinamico, il differenziale della (8.1),

$$dU = TdS - pdV + \sum_i \mu_i dn_i + \sum_j \xi_j \, dX_j \,, \tag{8.2}$$

rappresenta il bilancio energetico di una trasformazione infinitesima reversibile. Come avevamo anticipato al § 6.3, esaminiamo ora più in dettaglio i diversi termini che compaiono a secondo membro della (8.2), considerando alcuni casi particolari.

Sistema chiuso e isolato

Un sistema chiuso ed isolato non varia il suo volume e non scambia né energia né materia con l'ambiente, per cui

$$dU = TdS + \sum_i \mu_i dn_i \;=\; 0 \,, \tag{8.3}$$

dove i differenziali dn_i si riferiscono a variazioni all'interno del sistema dovute ad esempio a reazioni chimiche. La variazione dS di entropia è dovuta solo alle variazioni dn_i all'interno del sistema; se $dn_i = 0$, anche $dS = 0$.

Lavoro di compressione

Il secondo termine $-p\,dV = đW_p$ rappresenta il lavoro di compressione fatto reversibilmente sul sistema. Il lavoro di compressione può essere considerato come una misura dell'interazione del sistema con il campo della pressione esterna.
Per un sistema in cui tutte le coordinate estensive restano costanti ad esclusione di V, la variazione di energia interna è uguale al lavoro di compressione W_p:

$$\boxed{dU = -p\,dV \,, \qquad \Delta U = W_p} \qquad [S = \text{costante}] \tag{8.4}$$

Nota: In un processo reversibile di compressione, la pressione interna del sistema è uguale alla pressione esterna.

Lavoro generalizzato

I termini della sommatoria $\sum_j đW_j^* = \sum \xi_j \, dX_j$ rappresentano variazioni dell'energia interna dovute a contributi reversibili di lavoro generalizzato. Anche i termini di lavoro generalizzato descrivono le interazioni del sistema con campi esterni.
Alcuni esempi sono riportati nella Tabella 8.1.

Tabella 8.1: Alcuni esempi di lavoro generalizzato.

Lavoro di magnetizzazione	$đW_m = \mathcal{H}\,dM$	§ 3.5
Lavoro di polarizzazione	$đW_p = \mathcal{E}\,dP$	§ 3.6

Sistemi chiusi - Calore scambiato

Se $dn_i = 0$ (sistema chiuso privo di reazioni interne), il primo termine della (8.2) rappresenta il calore assorbito reversibilmente dal sistema in una trasformazione infinitesima:

$$T\,dS \;=\; đQ_{\text{rev}} \,. \tag{8.5}$$

Se il sistema è anche mantenuto a volume costante $dV = 0$ e con $dX_j = 0$, il calore scambiato reversibilmente corrisponde alla variazione di energia interna:

$$\boxed{dU = đQ_{\text{rev}} \,, \qquad \Delta U = Q_{\text{rev}}} \qquad [V = \text{costante}] \tag{8.6}$$

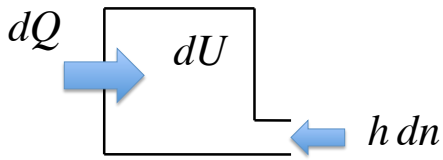

Figura 8.1: Sistema aperto con un componente. La variazione di energia è dovuta all'apporto di calore e di materia che trasporta entalpia molare.

In questo caso, la capacità termica a volume costante è legata all'energia interna dalla relazione

$$C_v = \left(\frac{đQ_{\text{rev}}}{dT}\right)_V = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V . \tag{8.7}$$

Sistemi aperti, i termini $\mu_i\, dn_i$

Consideriamo ora un sistema aperto, cioè un sistema in grado di scambiare materia con l'ambiente circostante. Per semplicità, supponiamo che il sistema abbia un solo componente e non possa scambiare lavoro con l'ambiente, per cui $dV = 0$, $dX_j = 0$ (Fig. 8.1).
La (8.2) diviene $dU = T\,dS + \mu\,dn$.
Introducendo le grandezze molari e ricordando che il potenziale chimico è uguale alla funzione di Gibbs molare $\mu = g = u + pv - Ts = h - Ts$, si ottiene

$$\begin{aligned} dU &= T\,d(ns) + (u + pv - Ts)\,dn \\ &= Tn\,ds + h\,dn\,. \end{aligned} \tag{8.8}$$

La (8.8) dice che la variazione di energia interna di un sistema aperto può essere decomposta nella somma di due contributi:

- ingresso di calore $đQ_{\text{rev}} = Tn\,ds = T\,dS - Ts\,dn$ (si riveda l'equazione 6.13 al § 6.2);
- ingresso di materia che trasporta entalpia molare $h = u + pv$; al contributo dell'energia molare u trasportata dalla materia si deve aggiungere il contributo dovuto all'introduzione del volume $v\,dn$ nell'ambiente a pressione p.

Sistemi chiusi, i termini $\mu_i\, dn_i$

Approfondiremo più avanti, al § 8.5, il significato dei termini $\mu_i\, dn_i$ nel caso di sistemi chiusi.

8.1.2 Processi termodinamici ed energia interna

Nel § 6.3 abbiamo accennato al fatto che, in un sistema composito chiuso con entropia e volume totali costanti, la rimozione di uno o più vincoli innesca un processo termodinamico che porta il sistema ad uno stato di equilibrio non vincolato con energia U minore dello stato vincolato di partenza.
Vogliamo ora studiare più a fondo questo tipo di processi

$$\left[\begin{array}{c}\text{Sistema composito}\\ \text{(equilibrio vincolato)}\end{array}\right] \rightarrow \left[\begin{array}{c}\text{Sistema semplice}\\ \text{(equilibrio non vincolato)}\end{array}\right]$$

iniziando qui dal caso dell'energia interna U per poi passare a considerare più avanti i casi delle altre funzioni termodinamiche.

Nota: Si ricordi che la (8.2) vale per i sistemi semplici all'equilibrio, e non è sufficiente a descrivere lo stato termodinamico di un sistema composito. Lo stato di un sistema composito è infatti noto se si conoscono, in aggiunta a $S, V, \{n_i\}$ anche le corrispondenti coordinate di tutti i sotto-sistemi meno uno. Per un sistema diviso in due sotto-sistemi, è necessario anche conoscere ad esempio $S^{(1)}, V^{(1)}, \{n_i^{(1)}\}$.

Incominciamo con degli esempi concreti (il primo peraltro già accennato al § 6.3) e procediamo poi alle opportune generalizzazioni. I due esempi riguardano processi di riequilibrio interno tra sotto-sistemi rispettivamente a temperature oppure a pressioni diverse.

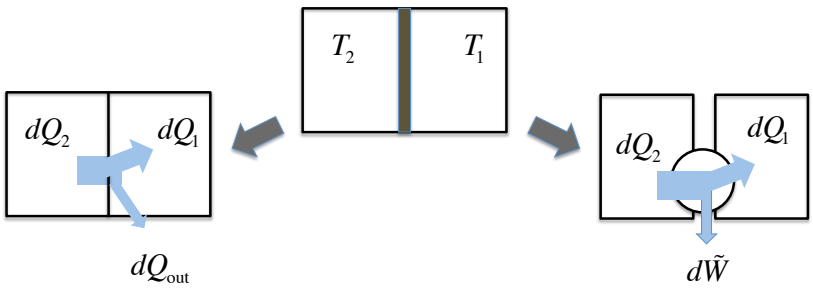

Figura 8.2: Un sistema composito a volume costante mantenuto in equilibrio vincolato da una parete adiabatica (al centro). La rimozione della parete adiabatica innesca un processo di scambio di energia tra i due sotto-sistemi. Il sistema deve mantenere inalterata la sua entropia. Sono illustrati due possibili processi: uno completamente irreversibile (a sinistra), con emissione di calore; l'altro reversibile (a destra) con l'ausilio di un motore di Carnot ed emissione di lavoro.

Esempio 1

Un sistema mantenuto a volume e composizione costanti è diviso in due sotto-sistemi di uguale capacità termica ($C_{1v} = C_{2v} = C_v$) e di temperature rispettivamente T_1 e T_2, con $T_2 > T_1$. I due sottosistemi sono inizialmente separati da una parete adiabatica (Fig. 8.2, al centro). Ad un certo istante l'isolamento della parete viene rimosso, e i due sistemi si scambiano calore fino a raggiungere l'equilibrio termico alla temperatura T_f. Imponiamo che il processo avvenga mantenendo inalterata l'entropia S del sistema. Per l'intero sistema $dS = dV = dn_i = 0$.
Consideriamo due casi estremi.

a) La termalizzazione dei due sotto-sistemi avviene mediante trasferimento *irreversibile* di calore. Affinché l'entropia totale del sistema rimanga invariata, è necessario che non tutto il calore Q_2 ceduto dal serbatoio caldo venga trattenuto dal serbatoio freddo; il serbatoio freddo deve trattenere una quantità minore di calore Q_1 e il sistema deve cedere all'esterno la quantità di calore eccedente, Q_{out} (Fig. 8.2, a sinistra).
Le quantità infinitesime di calore sono legate dalla relazione

$$|đQ_2| = |đQ_1| + |đQ_{\text{out}}| \,. \tag{8.9}$$

Per calcolare le quantità finite di calore scambiate nell'intero processo, è conveniente determinare prima la temperatura T_f dello stato finale di equilibrio.
Lo stato finale di equilibrio non vincolato ha, per ipotesi, volume V ed entropia S uguali allo stato iniziale di equilibrio vincolato. Per determinare T_f, possiamo perciò considerare, per ciascuno dei due sotto-sistemi, una trasformazione reversibile che lo porta alla temperatura finale T_f, imponendo che la variazione totale di entropia sia nulla:

$$\Delta S \;=\; \int_{T_1}^{T_f} \frac{đQ_1}{T} + \int_{T_2}^{T_f} \frac{đQ_2}{T} \;=\; C_v \int_{T_1}^{T_f} \frac{dT}{T} + C_v \int_{T_2}^{T_f} \frac{dT}{T} \;=\; 0 \,. \tag{8.10}$$

Dalla (8.10) è facile ricavare il valore della temperatura finale di equilibrio:

$$\ln \frac{T_f}{T_1} + \ln \frac{T_f}{T_2} = 0 \quad \Rightarrow \quad T_f = \sqrt{T_1 T_2} \,. \tag{8.11}$$

Nota la temperatura finale di equilibrio T_f, si possono calcolare le quantità di calore:

$$Q_1 = C_v(T_f - T_1) > 0 \,; \quad Q_2 = C_v(T_f - T_2) < 0 \,; \tag{8.12}$$

$$|Q_{\text{out}}| = |Q_2| - |Q_1| = C_v \left(\sqrt{T_2} - \sqrt{T_1}\right)^2 \,. \tag{8.13}$$

Per mantenere inalterata l'entropia S, il sistema deve cedere all'ambiente circostante una quantità di calore Q_{out}, riducendo quindi la sua energia, $\Delta U = Q_{\text{out}} < 0$.
La trasformazione considerata è irreversibile. Per mantenere inalterata l'entropia del sistema è necessario aumentare l'entropia dell'ambiente. Si vede quindi che la riduzione di energia del sistema corrisponde ad un aumento di entropia di un sistema globalmente isolato, rappresentato dal sistema considerato e dal suo ambiente ("universo termodinamico").

b) La termalizzazione dei due sotto-sistemi viene fatta avvenire in modo *reversibile*, collegando i due sotto-sistemi tramite un motore di Carnot (Fig. 8.2, a destra). La condizione che l'entropia dello stato iniziale e finale siano uguali porta ancora alla (8.10) e alla temperatura di equilibrio finale (8.11) $T_f = \sqrt{T_1 T_2}$. Anche le quantità di calore Q_1 e Q_2 sono ancora date dalla (8.12).
Mentre però nel caso della trasformazione completamente irreversibile il sistema espelle calore $|Q_{\text{out}}|$, nel caso della trasformazione reversibile il sistema produce lavoro $|\tilde{W}| = |Q_2| - |Q_1|$. Ancora si ha una riduzione di energia, $\Delta U = \tilde{W} < 0$.

(?) Quale sarebbe stata la temperatura dello stato di equilibrio finale se il processo di termalizzazione irreversibile (caso a dell'esempio precedente) fosse avvenuto in un sistema isolato?

Esempio 2

Il secondo esempio è proposto sotto forma di problema.
Si consideri un sistema costituito da un gas racchiuso in un cilindro e separato in due sottosistemi a pressione diversa da un pistone bloccato. Se il pistone viene lasciato libero di muoversi, il sistema raggiunge un nuovo stato di equilibrio non vincolato. Nell'ipotesi che S e V rimangano costanti, si mostri che U diminuisce.
Come nell'esempio precedente, si considerino i due casi estremi di un processo completamente irreversibile e di un processo reversibile.

Conclusioni generalizzate

Generalizzando i due esempi precedenti, si possono trarre le seguenti conclusioni riguardo ai processi che avvengono nei sistemi compositi chiusi con S e V costanti a seguito della rimozione di vincoli interni.

1. Per un processo generico, $\Delta U = Q + \tilde{W} < 0$ dove $\tilde{W}$ è il lavoro che il sistema può scambiare con l'ambiente a seguito di modifiche alla sua struttura interna.
2. Nei processi completamente irreversibili il sistema cede calore all'ambiente senza svolgere lavoro: $\Delta U = Q < 0$.
3. Nei processi perfettamente reversibili non c'è cessione di calore all'ambiente, $\Delta U = \tilde{W} < 0$.
   La variazione di energia interna ΔU misura il lavoro massimo che può essere ottenuto nella trasformazione dallo stato iniziale di equilibrio vincolato allo stato finale di equilibrio non vincolato.
   Più in generale, il sistema composito può immagazzinare o cedere energia scambiando lavoro $\tilde{W}$ con l'ambiente (Fig. 8.3). L'energia interna U rappresenta pertanto una sorta di energia potenziale per il lavoro $\tilde{W}$. Da qui l'appellativo "potenziale termodinamico" attribuito all'energia interna e, come vedremo nei prossimi paragrafi, anche alle altre funzioni termodinamiche H, F, G.

8.1.3 Irreversibilità e riduzione dell'energia interna

Al § 6.3 abbiamo dimostrato in modo formale che il principio di massimo dell'entropia nei sistemi isolati può essere riformulato come principio di minimo dell'energia interna nei sistemi a S e V costanti.

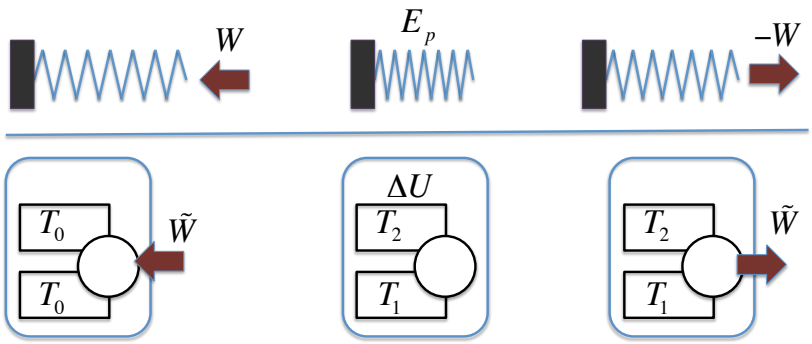

Figura 8.3: Parte superiore: il lavoro W fatto comprimendo una molla elastica è immagazzinato sotto forma di energia potenziale e può essere recuperato lasciando espandere la molla. Parte inferiore: il lavoro fatto su un sistema termodinamico a volume ed entropia costanti può essere immagazzinato sotto forma di energia interna mediante un ciclo di Carnot frigorifero, e può essere recuperato invertendo il verso del ciclo.

L'esempio studiato sopra consente di mostrare in modo più intuitivo come la riduzione dell'energia interna Unelle trasformazioni irreversibili di un sistema chiuso a S e V costanti sia conseguenza del principio di aumento dell'entropia nei sistemi isolati.
Il sistema isolato è in questo caso la somma del sistema in considerazione e del suo ambiente. Per comodità di linguaggio, è consuetudine chiamare "universo termodinamico" l'insieme di un qualunque sistema e del suo ambiente. Per definizione un universo termodinamico è un sistema isolato (che non va comunque confuso con l'Universo dell'astronomia e della cosmologia).

Poiché per ipotesi l'entropia del sistema non varia ($\Delta S_s = 0$), la variazione di entropia dell'universo termodinamico è dovuta unicamente alla variazione di entropia dell'ambiente (ΔS_a) e deve essere positiva per il postulato fondamentale:

$$\Delta S_s + \Delta S_a = \Delta S_a \geq 0 \tag{8.14}$$

1. Nel caso di un processo completamente irreversibile (Fig. 8.2 a sinistra) il sistema riduce la sua energia interna emettendo calore $\Delta U_s = -|Q_{\text{out}}| = Q_s < 0$. Il calore viene assorbito dall'ambiente provocando un aumento della sua energia interna, $\Delta U_a = +|Q_{\text{out}}| = Q_a = -Q_s = -\Delta U_s > 0$.
   Pertanto, poiché il volume del sistema è per ipotesi costante $\Delta V_s = 0$:
   $$T_a \Delta S_a \;=\; \Delta U_a \;=\; -\Delta U_s > 0\,, \tag{8.15}$$
   cioè l'aumento di entropia dell'universo corrisponde alla riduzione di energia interna del sistema $\Delta U_s < 0$.
2. Nel caso estremo di un processo perfettamente reversibile (Fig. 8.2 a destra) il sistema riduce la sua energia interna svolgendo lavoro reversibile sull'ambiente $\Delta U_s = -|\tilde{W}_{\text{out}}|$. Si noti che tale lavoro reversibile non provoca aumento di energia interna dell'ambiente, $\Delta U_a = 0$, per cui anche $\Delta S_a = 0$. Processi reversibili nei sistemi isolati avvengono senza variazione dell'entropia (nella Termodinamica dei cicli è una conseguenza del teorema di Clausius, § 4.4).

8.1.4 Condizione di equilibrio

Le considerazioni fatte fin qui confermano quanto già visto al § 6.3: per un sistema chiuso con S e V costanti l'equilibrio termodinamico è caratterizzato dal minimo di U. Qualsiasi deviazione dallo stato di equilibrio, reversibile o irreversibile, comporta un aumento di U. Le condizioni di equilibrio e della sua stabilità sono, rispettivamente:

$$\delta U = 0, \qquad \Delta U > 0\,. \tag{8.16}$$

Si noti che nei sistemi non isolati gli spostamenti dall'equilibrio non sono necessariamente virtuali (come nella rappresentazione dell'entropia).

8.2 Entalpia H

A seguito della trasformata di Legendre rispetto alla pressione, le proprietà termodinamiche di un sistema possono essere riassunte nella funzione entalpia

$$H = U + pV = H(S, p, \{n_i\}) \,, \tag{8.17}$$

dove S e p sono rispettivamente l'entropia e la pressione del sistema, e n_i sono le quantità molari dei componenti. Non ci occuperemo ulteriormente, in questo capitolo, di eventuali coordinate generalizzate X_j.

8.2.1 Sistemi semplici all'equilibrio

Il differenziale della (8.17) è

$$dH = TdS + Vdp + \sum\nolimits_i \mu_i dn_i \,. \tag{8.18}$$

È importante mettere in luce le analogie e le differenze tra la (8.18) e la (8.2), cioè tra i differenziali dell'energia U e dell'entalpia H.
La differenza più importante riguarda il secondo termine $V\,dp$, che non rappresenta un lavoro. Pertanto, al contrario della (8.2), la (8.18) non rappresenta un bilancio energetico conforme al Primo Principio.

Sistemi chiusi - Calore scambiato

Se $dn_i = 0$ (sistema chiuso e privo di reazioni interne), il primo termine della (8.18) rappresenta ancora il calore assorbito reversibilmente dal sistema in una trasformazione infinitesima:

$$T\,dS \;=\; đQ_{\text{rev}} \,. \tag{8.19}$$

Se il sistema è anche mantenuto a pressione costante, $dp = 0$, il calore scambiato reversibilmente corrisponde alla variazione di entalpia:

$$\boxed{dH = đQ_{\text{rev}} \,, \qquad \Delta H = Q_{\text{rev}}} \qquad [p = \text{costante}] \tag{8.20}$$

In questo caso, la capacità termica a pressione costante è legata all'energia interna dalla relazione

$$C_p \;=\; \left(\frac{đQ_{\text{rev}}}{dT}\right)_p \;=\; T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p \;=\; \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p \,. \tag{8.21}$$

È importante a questo punto confrontare le (8.20) e (8.21) relative all'entalpia con le corrispondenti (8.6) e (8.7) relative all'energia interna.
Come il calore assorbito a volume costante è uguale alla variazione di energia interna, così il calore scambiato a pressione costante è uguale alla variazione di entalpia.
Schematicamente:

$$\begin{array}{lcll} V = \text{costante} & \Rightarrow & đW = 0 & \Rightarrow \quad đQ = dU \\[2ex] p = \text{costante} & \Rightarrow & đW \neq 0 & \Rightarrow \quad đQ \begin{cases} \neq dU \\ = dH = dU + p\,dV \end{cases} \end{array}$$

Esempio: Nel gas ideale monoatomico, l'energia interna e la capacità termica a volume costante sono rispettivamente

$$U = \frac{3}{2}nRT\,; \qquad C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v = \frac{3}{2}nR\,. \tag{8.22}$$

L'entalpia e la capacità termica a pressione costante sono invece

$$H = U + pV = \frac{3}{2}nRT + nRT = \frac{5}{2}nRT\,; \qquad C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = \frac{5}{2}nR\,. \tag{8.23}$$

Sistemi aperti

Consideriamo ora un sistema aperto con un solo componente, mantenuto a pressione costante ($dp = 0$).
La (8.18) diviene $dH \;=\; T\,dS + \mu\,dn$.
Introducendo le grandezze molari si ottiene

$$\begin{aligned} dH &= T\,d(ns) + (u + pv - Ts)\,dn \\ &= Tn\,ds + h\,dn\,. \end{aligned} \tag{8.24}$$

L'ultimo membro della (8.25) è identico a quello della (8.8).

$$dH \;=\; T\,d(ns) + (h - Ts)\,dn \;=\; Tn\,ds + h\,dn\,. \tag{8.25}$$

La variazione di entalpia di un sistema aperto a p costante può essere decomposta nella somma degli stessi due contributi:

- ingresso di calore $đQ = Tn\,ds = T\,dS - Ts\,dn$;
- ingresso di materia che trasporta entalpia molare $h = u + pv$.

8.2.2 Processi termodinamici ed entalpia

Vogliamo studiare il ruolo dell'entalpia nei processi termodinamici che avvengono a seguito della rimozione di uno o più vincoli in un sistema composito chiuso con entropia e pressione costanti.
Anche in questo caso incominciamo con un esempio concreto, per poi procedere alle generalizzazioni. Riprendiamo in considerazione il primo esempio fatto al § 8.1, adattandolo al caso di pressione costante anziché volume costante.

Esempio

Un sistema mantenuto a pressione e composizione costanti è diviso in due sotto-sistemi di uguale capacità termica ($C_{1p} = C_{2p} = C_p$) e di temperature rispettivamente T_1 e T_2, con $T_2 > T_1$. I due sottosistemi (cilindri muniti di pistoni scorrevoli) sono inizialmente separati da una parete adiabatica (Fig. 8.4, al centro). Ad un certo istante l'isolamento della parete adiabatica viene rimosso, e i due sistemi si scambiano calore fino a raggiungere l'equilibrio termico alla temperatura T_f. Imponiamo che il processo avvenga mantenendo inalterata l'entropia S del sistema.
Come nel caso dell'energia, consideriamo anche qui due casi estremi.

a) La termalizzazione dei due sotto-sistemi avviene mediante trasferimento irreversibile di calore. Anche in questo caso, affinché l'entropia totale del sistema rimanga invariata, è necessario che il sistema ceda all'ambiente una quantità di calore Q_{out} (Fig. 8.4, a sinistra). Le quantità infinitesime di calore sono sempre legate dalla relazione (8.9): $|đQ_2| = |đQ_1| + |đQ_{\text{out}}|$. La costanza dell'entropia del sistema consente, attraverso la (8.10) (dove C_v va sostituito con C_p), di ottenere la temperatura finale $T_f = \sqrt{T_1 T_2}$.
Nota la temperatura finale di equilibrio T_f, si possono calcolare le quantità di calore (si noti ancora la sostituzione di C_v con C_p):

$$Q_1 = C_p(T_f - T_1) > 0\,; \quad Q_2 = C_p(T_f - T_2) < 0\,; \tag{8.26}$$

$$|Q_{\text{out}}| = |Q_2| - |Q_1| = C_p\left(\sqrt{T_2} - \sqrt{T_1}\right)^2\,. \tag{8.27}$$

Per mantenere inalterata l'entropia S, il sistema deve cedere all'ambiente circostante una quantità di calore Q_{out}. Diversamente dal caso del § 8.1, il volume del sistema non è però

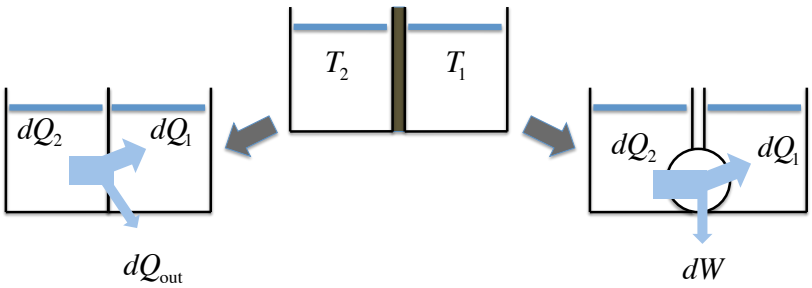

Figura 8.4: Un sistema composito a pressione costante mantenuto in equilibrio vincolato da una parete adiabatica (al centro). La rimozione della parete adiabatica innesca un processo di scambio di energia tra i due sotto-sistemi. Il sistema deve mantenere inalterata la sua entropia. Sono illustrati due possibili processi: uno completamente irreversibile (a sinistra), con emissione di calore; l'altro reversibile (a destra) con l'ausilio di un motore di Carnot ed emissione di lavoro.

costante. La quantità di calore in uscita non corrisponde perciò alla variazione di energia interna U, bensì alla variazione di entalpia H:

$$Q_{\text{out}} = \Delta U + p\,\Delta V = \Delta U + \Delta(pV) = \Delta H\,. \tag{8.28}$$

Si ha quindi una riduzione del valore della funzione entalpia: $\Delta H = Q_{\text{out}} < 0$.
La trasformazione considerata è irreversibile. Per mantenere inalterata l'entropia del sistema è necessario aumentare l'entropia dell'ambiente. Si vede quindi che la riduzione di entalpia del sistema corrisponde ad un aumento di entropia dell'universo termodinamico (sistema + ambiente).

b) La termalizzazione dei due sotto-sistemi viene fatta avvenire in modo reversibile, collegando i due sotto-sistemi tramite un motore di Carnot (Fig. 8.4, a destra). La condizione di entropia costante porta ancora alla temperatura di equilibrio finale $T_f = \sqrt{T_1 T_2}$. Anche le quantità di calore Q_1 e Q_2 sono ancora date dalla (8.26).
Mentre però nel caso della trasformazione completamente irreversibile il sistema espelle calore Q_{out}, nel caso della trasformazione reversibile la macchina di Carnot produce lavoro $\tilde{W}$. Poiché il volume non è costante, si ha anche lavoro di espansione, per cui il lavoro $\tilde{W}$ non corrisponde alla variazione di energia U, bensì:

$$\tilde{W} = \Delta U + p\,\Delta V = \Delta U + \Delta(pV) = \Delta H\,. \tag{8.29}$$

Si ha quindi ancora una riduzione del valore della funzione entalpia: $\Delta H = \tilde{W} < 0$.

Conclusioni generalizzate

Generalizzando, si possono trarre le seguenti conclusioni riguardo ai processi che avvengono nei sistemi compositi chiusi con S e p costanti a seguito della rimozione di vincoli interni.

1. Per un processo generico $\Delta H = Q + \tilde{W} < 0$ dove $\tilde{W}$ è il lavoro che il sistema può scambiare con l'ambiente a seguito di modifiche alla sua struttura interna.
2. Nei processi completamente irreversibili il sistema cede calore all'ambiente senza svolgere lavoro di tipo $\tilde{W}$ (cioè dovuto a riaggiustamenti interni al sistema): $\Delta H = Q < 0$.
3. Per processi perfettamente reversibili non c'è cessione di calore all'ambiente, $\Delta H = \tilde{W} < 0$; H rappresenta una sorta di energia potenziale per il lavoro $\tilde{W}$. In altri termini, ΔH misura il lavoro massimo che può essere ottenuto nella trasformazione dallo stato iniziale di equilibrio vincolato allo stato finale di equilibrio non vincolato.

8.2.3 Irreversibilità e riduzione dell'entalpia

Anche la riduzione dell'entalpia H nelle trasformazioni irreversibili di un sistema chiuso con S e p costanti può essere ricondotta intuitivamente al principio di aumento dell'entropia nell'universo termodinamico (costituito dal sistema e dal suo ambiente). Il procedimento è simile a quello fatto nel caso dell'energia interna per i sistemi a S e V costanti, con delle significative differenze.

Poiché per ipotesi l'entropia del sistema non varia ($\Delta S_s = 0$), deve essere

$$\Delta S_s + \Delta S_a = \Delta S_a \geq 0 \tag{8.30}$$

1. Nel caso di un processo completamente irreversibile (Fig. 8.4 a sinistra) il sistema modifica la sua energia interna emettendo calore e scambiando lavoro di compressione, $\Delta U_s = -|Q_{\text{out}}| - p_s\,\Delta V_s = Q_s - p_s\,\Delta V_s$. L'ambiente a sua volta assorbe calore e scambia lavoro di compressione, per cui sua energia interna varia come $\Delta U_a = Q_a - p_a\,\Delta V_a = +|Q_{\text{out}}| - p_a\,\Delta V_a$. Sviluppiamo ΔS_a, ricordando che la pressione del sistema è per ipotesi costante $p_s = p_a$, che il sistema è chiuso e che $\Delta V_s = -\Delta V_a$, per cui anche $\Delta U_s = -\Delta U_a$:

$$T_a \Delta S_a = \Delta U_a + p_a \Delta V_a = -\Delta U_s - p_s \Delta V_s = -\Delta H_s > 0\,, \tag{8.31}$$

   cioè l'aumento di entropia dell'universo corrisponde alla riduzione di entalpia del sistema $\Delta H_s < 0$.
2. Nel caso estremo di un processo perfettamente reversibile (Fig. 8.4 a destra) il sistema riduce la sua energia interna svolgendo lavoro reversibile $|\tilde{W}_{\text{out}}|$ e scambiando lavoro di compressione, $\Delta U_s = -|\tilde{W}_{\text{out}}| - p_s\,\Delta V_s$. Il lavoro reversibile $|\tilde{W}_{\text{out}}|$ non provoca aumento di energia interna dell'ambiente, per cui $\Delta U_a = -p_a\,\Delta V_a$, con $\Delta V_a = -\Delta V_s$ e $p_a = p_s$. Il bilancio entropico dell'ambiente è $T\Delta S_a = \Delta U_a + p_a\,\Delta V_a = 0$. A ulteriore conferma che i processi reversibili nei sistemi isolati avvengono senza variazione dell'entropia.

8.2.4 Condizione di equilibrio

Per un sistema chiuso con S e p costanti l'equilibrio termodinamico è caratterizzato dal minimo di H. Qualsiasi deviazione dallo stato di equilibrio, reversibile o irreversibile, comporta un aumento di H. All'equilibrio:

$$\delta H = 0, \qquad \Delta H > 0\,. \tag{8.32}$$

In un sistema chiuso all'equilibrio a S e p costanti l'entalpia H è minima rispetto ai processi, reali o virtuali, che fanno uscire il sistema dall'equilibrio.

8.3 Energia libera di Helmholtz F

A seguito della trasformata di Legendre rispetto alla temperatura, le proprietà termodinamiche di un sistema possono essere riassunte nella funzione di Helmholtz

$$F = U - TS = F(T, V, \{n_i\})\,, \tag{8.33}$$

dove T e V sono rispettivamente la temperatura e il volume del sistema, e n_i sono le quantità molari dei componenti.

La funzione di Helmholtz è particolarmente utile quando sono controllabili volume V e temperatura T di un sistema chiuso; è il caso generalmente di molti calcoli teorici, inclusi quelli della termodinamica statistica. Per un sistema semplice an un componente la funzione di Helmholtz è legata da una relazione particolarmente diretta alla funzione di partizione Z del formalismo canonico:

$$F = -k_B T \ln Z\,, \qquad Z = \sum\nolimits_i g_i\, e^{-E_i/k_B T}\,, \tag{8.34}$$

dove E_i sono i possibili valori di energia dell'intero sistema, g_i è la degenerazione del livello i-mo di energia e $k_B = 8.6 \times 10^{-5}$ eV/K è la costante di Boltzmann.

8.3.1 Sistemi semplici all'equilibrio

Il differenziale della (8.33) è

$$dF = -S\,dT - p\,dV + \sum_i \mu_i dn_i\,. \tag{8.35}$$

Come per l'entalpia, è utile anche per la funzione di Helmholtz mettere in luce le analogie e le differenze tra la (8.35) e la (8.2), cioè tra i differenziali dF e dU.

Lavoro di compressione

I differenziali dell'energia e della funzione di Helmholtz hanno in comune il secondo termine $đW_p = -p\,dV$, che rappresenta il lavoro di compressione. Diverso è invece il primo termine.
Consideriamo un sistema con $dn_i = 0$ (sistema chiuso senza reazioni interne) e confrontiamo gli effetti del lavoro di compressione svolto a entropia costante oppure a temperatra costante.

- Se il sistema viene compresso a entropia costante ($dS = 0$), non c'è scambio di calore e la (8.2) mostra che il lavoro $đW_p$ è uguale alla variazione di energia dU.
- Se il sistema viene compresso a temperatura costante ($dT = 0$) la (8.35) mostra che il lavoro $đW_p$ è uguale alla variazione dell'energia libera di Helmholtz dF:

$$\boxed{-p\,dV = dF} \qquad [T = \text{costante}] \tag{8.36}$$

Schematicamente:

$$\begin{array}{lclcl} S = \text{costante} & \Rightarrow & đQ = 0 & \Rightarrow & đW = dU \\ T = \text{costante} & \Rightarrow & đQ \neq 0 & \Rightarrow & đW \begin{cases} \neq dU \\ = dF = dU - T\,dS \end{cases} \end{array}$$

Esempio 1: Consideriamo un gas reale contenuto in un cilindro munito di pistone scorrevole. Sul gas viene effettuato un lavoro reversibile di compressione $đW = -p\,dV$.

a) Se il pistone è termicamente isolato, $đQ = T\,dS = 0$, per cui $đW = dU$. Comprimendo il gas, si aumenta l'energia interna U; riducendo la pressione esterna sul pistone, è possibile recuperare lavoro a spese dell'energia interna U. L'energia interna rappresenta una forma di energia potenziale per le compressioni adiabatiche reversibili.
b) Se il pistone è mantenuto a temperatura costante, ci può essere scambio di calore con l'ambiente, $đW = dU - T\,dS = dF$. Comprimendo il gas si variano sia l'energia U che l'entropia S del gas; riducendo la pressione esterna sul pistone, è possibile recuperare lavoro a spese dell'energia libera F. La funzione di Helmholtz rappresenta una forma di energia potenziale per le compressioni isoterme reversibili.

Esempio 2: Particolarmente significativo è il caso del gas ideale: per il gas ideale infatti $dU = 0$ se T è costante; pertanto per la compressione isoterma reversibile di un gas ideale si ha $đW = -T\,dS = dF$; il lavoro isotermo di compressione riduce l'entropia S e aumenta F.

8.3.2 Processi termodinamici e funzione di Helmholtz

Vogliamo studiare il ruolo della funzione di Helmholtz nei processi termodinamici che avvengono in un sistema composito con temperatura, volume e massa costanti a seguito della rimozione di uno o più vincoli.
Questa volta iniziamo con le considerazioni generali sui processi irreversibili. Riprenderemo poi in considerazione il secondo esempio fatto al § 8.1, adattandolo al caso di temperatura costante anziché entropia costante, per giungere infine alle generalizzazioni.

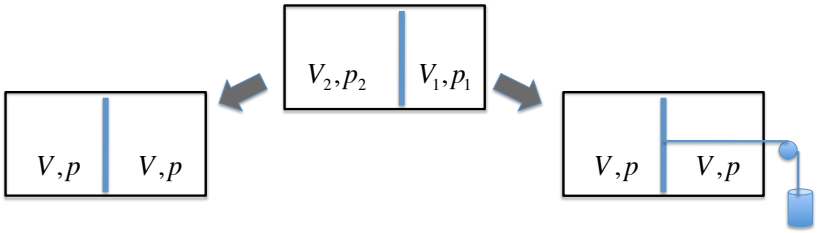

Figura 8.5: Un cilindro contenente gas è diviso in due sotto-sistemi da un pistone. Inizialmente il pistone è bloccato (al centro). Lasciando libero il pistone si innesca un processo che termina in una nuova situazione di equilibrio dei due sotto-sistemi. Il sistema deve mantenere inalterata la sua temperatura. Sono illustrati due possibili processi: uno completamente irreversibile (a sinistra); l'altro reversibile (a destra).

Irreversibilità e riduzione della funzione di Helmholtz

Per mantenere il sistema a temperatura costante T è necessario tenerlo a contatto con un serbatoio, che ne rappresenta l'ambiente. Vogliamo dimostrare che l'aumento di entropia nell'universo termodinamico (sistema+ambiente) comporta una riduzione di energia libera di Helmholtz nel sistema chiuso con T e V costanti.
Punto di partenza è sempre il postulato di aumento dell'entropia nei sistemi isolati

$$T\Delta S_s + T\Delta S_a \geq 0\,. \tag{8.37}$$

Per ipotesi $\Delta V_s = 0$, per cui $\Delta V_a = 0$ e $\Delta U_s = -\Delta U_a$.
Non siamo in grado di dire nulla a priori sulla variazione di entropia ΔS_s dovuta a riaggiustamenti interni del sistema. Per l'ambiente, possiamo affermare che la variazione di entropia è legata allo scambio di energia con il sistema, e pertanto

$$T\Delta S_a = \Delta U_a = -\Delta U_s\,. \tag{8.38}$$

Ritornando al sistema, dalla (8.37) e tenendo conto della (8.38) si ottiene (per T costante)

$$T\Delta S_s - \Delta U_s = -\Delta F_s \geq 0\,, \quad \Rightarrow \quad dF_s \leq 0\,. \tag{8.39}$$

Esempio

Un sistema è costituito da un gas racchiuso in un cilindro mantenuto a temperatura costante T da un termostato, e separato in due sotto-sistemi contenenti lo stesso numero di moli n da un pistone; inizialmente il pistone è bloccato, e pressione e volume nei due sotto-sistemi sono rispettivamente p_1, V_1 e p_2, V_2, con $p_1 > p_2$ (Fig. 8.5, al centro). Ad un certo istante il pistone viene lasciato libero di muoversi, e il sistema raggiunge un nuovo stato di equilibrio non vincolato, con i due sotto-sistemi alla stessa pressione p e con uguale volume V. Imponiamo che il processo avvenga mantenendo inalterata la temperatura T del sistema.
Come abbiamo fatto per l'energia e per l'entalpia, consideriamo anche qui due casi estremi.

a) Il processo è completamente irreversibile: il pistone viene messo in movimento dalla differenza finita di pressione $p_1 - p_2$ e oscilla intorno alla posizione di equilibrio finché l'attrito lo ferma (Fig. 8.5, a sinistra). Il sistema nel suo complesso subisce una variazione di energia ΔU_s e una variazione di entropia ΔS_s, a priori incognite anche per quanto riguarda il segno. Le considerazioni generali che hanno portato alla (8.39) ci consentono di affermare che il processo avviene con riduzione della funzione di Helmholtz: $\Delta F = \Delta U_s - T\Delta S_s < 0$.

- Se il gas è considerato ideale, è facile ottenere informazioni quantitative. Per il gas ideale, infatti, se T resta costante non c'è variazione di energia interna, per cui $\Delta U_s = 0$. Considerando una trasformazione isoterma reversibile che collega lo stato iniziale e lo stato finale per entrambi i sotto-sistemi, è facile calcolare anche la variazione di entropia, $\Delta S_s = nR\ln(V^2/V_2V_1) > 0$. Si vede pertanto che per il gas ideale, poiché $\Delta U = -\Delta U_a = 0$, l'ambiente non modifica la sua entropia $\Delta S_a = 0$; la riduzione della funzione di Helmholtz F del sistema è solo dovuta all'incremento di entropia S_s del sistema.

b) Il processo viene fatto avvenire in modo perfettamente reversibile, collegando il pistone ad un dispositivo esterno che adegua progressivamente la pressione esterna allo squilibrio istantaneo di pressione tra i due sotto-sistemi (Fig. 8.5, a destra). Il sistema svolge quindi un lavoro $\tilde{W}$ sul dispositivo esterno. Facciamo il bilancio energetico dei due sottosistemi in termini differenziali:

$$\begin{aligned} dU_1 &= TdS_1 - p_1 dV_1 \\ dU_2 &= TdS_2 - p_2 dV_2 \\ dU_s = dU_1 + dU_2 &= TdS_s + (p_1 - p_2)dV_2 = TdS_s + đ\tilde{W} \end{aligned} \tag{8.40}$$

Si ha quindi ancora una riduzione del valore della funzione di Helmoltz:

$$dU_s - T\,dS_s = dF_s = đ\tilde{W} < 0\,, \tag{8.41}$$

che nel caso reversibile corrisponde a lavoro svolto dal sistema sull'ambiente. In altri termini, ΔF misura il lavoro massimo che può essere ottenuto nella trasformazione dallo stato iniziale di equilibrio vincolato allo stato finale di equilibrio non vincolato per un sistema a T, V costanti.

- Per il gas ideale in condizioni isoterme $dU_s = 0$; anche nel caso reversibile quindi la riduzione di F del gas ideale si riconduce ad un aumento di entropia S_s.

8.3.3 Condizione di equilibrio

Per un sistema chiuso con T e V costanti l'equilibrio termodinamico è caratterizzato dal minimo di F. Qualsiasi deviazione dallo stato di equilibrio, reversibile o irreversibile, comporta un aumento di F. All'equilibrio:

$$\delta F = 0, \qquad \Delta F > 0\,. \tag{8.42}$$

In un sistema chiuso all'equilibrio con T e V costanti la funzione di Helmholtz F è minima rispetto ai processi, reali o virtuali, che fanno uscire il sistema dall'equilibrio.

8.4 Energia libera di Gibbs G

A seguito della trasformata di Legendre di U rispetto a pressione e temperatura, le proprietà termodinamiche di un sistema possono essere riassunte nella funzione di Gibbs (detta anche entalpia libera)

$$G \;=\; U - TS + pV \;=\; H - TS \;=\; G(T, p, \{n_i\})\,, \tag{8.43}$$

dove T e p sono rispettivamente la temperatura e la pressione del sistema, e n_i sono le quantità molari dei componenti.
La funzione di Gibbs è particolarmente utile quando sono controllabili temperatura T e pressione p di un sistema; si tratta delle condizioni che più di frequente si incontrano nella pratica sperimentale. Abbiamo anche visto al § 7.2 che per un sistema ad un solo componente l'energia libera di Gibbs molare corrisponde al potenziale chimico:

$$g \;=\; G/n \;=\; \mu\,. \tag{8.44}$$

8.4.1 Sistemi semplici all'equilibrio

Il differenziale della (8.43) è

$$dG = -S\,dT + V\,dp + \sum\nolimits_i \mu_i dn_i\,. \tag{8.45}$$

Si noti che nella (8.45) non compaiono né il calore scambiato reversibilmente (come nell'energia interna e nell'entalpia) né il lavoro di compressione (come nell'energia interna e nella funzione di Helmholtz).
Per un sistema a T, p costanti, $dG = \Sigma_i \mu_i dn_i$. La funzione di Gibbs è particolarmente utile per descrivere processi in cui si hanno variazioni di composizione in sistemi chiusi mantenuti a temperatura e pressione costanti: reazioni chimiche e transizioni di fase. Tali processi sono generalmente irreversibili.

8.4.2 Processi termodinamici e funzione di Gibbs

Vogliamo studiare il ruolo della funzione di Gibbs nei processi termodinamici che avvengono in un sistema chiuso con T, p costanti a seguito della rimozione di uno o più vincoli.
Anche questa volta, come per la funzione di Helmholtz, affronteremo prima il problema dal punto di vista generale.

Irreversibilità e riduzione della funzione di Gibbs

Per mantenere il sistema a temperatura e pressione costanti è necessario tenerlo a contatto con un serbatoio, che ne rappresenta l'ambiente. Vogliamo dimostrare che l'aumento di entropia dell'universo termodinamico (sistema+ambiente) comporta una riduzione di energia libera di Gibbs nel sistema chiuso a T, p costanti.
Punto di partenza sono le relazioni

$$T\Delta S_s + T\Delta S_a \geq 0\,, \qquad \Delta U_a = -\Delta U_s\,, \qquad \Delta V_a = -\Delta V_s\,. \tag{8.46}$$

Nulla possiamo dire circa la variazione di entropia del sistema. Per l'ambiente possiamo affermare che la variazione di entropia è legata allo scambio di energia e volume con il sistema, pertanto

$$T\Delta S_a = \Delta U_a + p\,\Delta V_a = -\Delta U_s - p\,\Delta V_s\,. \tag{8.47}$$

Ritornando al sistema, dalla prima delle (8.46) e tenendo conto della (8.47) si ottiene (per T, p costanti)

$$T\Delta S_s - \Delta U_s - p\,\Delta V_s = -\Delta G_s \geq 0\,, \quad \Rightarrow \quad \Delta G_s \leq 0\,. \tag{8.48}$$

Di conseguenza, i processi reali che avvengono a seguito della rimozione di vincoli in sistemi chiusi a T e p costanti comportano una riduzione di G.

Esempi

Per le tre funzioni termodinamiche U, H, F abbiamo potuto fare esempi di processi legati al raggiungimento dell'equilibrio termico o meccanico in sistemi compositi che inizialmente presentano squilibri interni di temperatura o pressione. Esempi di questo tipo non sono possibili per la funzione di Gibbs; in un sistema chiuso mantenuto a T e p fissati, i processi possibili sono legati a squilibri iniziali dei potenziali chimici e a variazioni del numero di moli n_i dei componenti.
Tali processi riguardano l'equilibrio chimico, e sono comunque possibili anche in sistemi descrivibili dalle funzioni U, H, F. Ce ne occupiamo in modo specifico al § (8.5).

8.4.3 Condizione di equilibrio

Per un sistema chiuso a T e p costanti l'equilibrio termodinamico è caratterizzato dal minimo di G. Qualsiasi deviazione dallo stato di equilibrio, reversibile o irreversibile, comporta un aumento di G. All'equilibrio:

$$\delta G = 0, \qquad \Delta G > 0\,. \tag{8.49}$$

In un sistema semplice chiuso all'equilibrio a T, p costanti la funzione di Gibbs G è minima rispetto ai processi virtuali o reali che fanno uscire il sistema dall'equilibrio.

8.5 L'equilibrio chimico

indexEquilibrio!chimico
Nelle espressioni dei differenziali delle funzioni termodinamiche compare sempre la sommatoria $\sum_i \mu_i\, dn_i$, dove n_i è il numero di moli dei diversi componenti del sistema.
La sommatoria può descrivere vari tipi di processi, reversibili o irreversibili, collegati con l'equilibrio chimico:

- Sistemi aperti: scambio di materia con l'ambiente circostante. Abbiamo già considerato velocemente gli effetti sull'energia e sull'entalpia degli scambi reversibili di materia. Tratteremo più in dettaglio l'argomento al § 11.3.
- Sistemi chiusi: variazioni interne di composizione. Ci occuperemo di questi processi in questo paragrafo. Possiamo preventivamente fare un'ulteriore distinzione:
  - sistemi omogenei: reazioni chimiche
  - sistemi eterogenei: transizioni di fase e trasporto di materia

Nota: Ovviamente i diversi tipi di processi termodinamici elencati sopra possono anche avvenire contemporaneamente nello stesso sistema.

8.5.1 Sistema chiuso in equilibrio termico e meccanico

Consideriamo un sistema chiuso in equilibrio termico e meccanico e studiamo i possibili processi che modificano le quantità n_i dei componenti.
Tali processi (reazioni chimiche, transizioni di fase) sono generalmente irreversibili. Nonostante ciò, lo stato del sistema è comunque descrivibile termodinamicamente anche in assenza di equilibrio chimico, purché sussistano gli equilibri termico e meccanico (si veda Zemansky, § 16.7). Ciò consente il calcolo delle variazioni delle varie funzioni termodinamiche mediante le espressioni differenziali introdotte nei precedenti paragrafi.

Se il sistema è isolato ($dU = 0$ e $dV = 0$), il processo è descrivibile nella rappresentazione dell'entropia e comporta un aumento dell'entropia:

$$T\,dS \;=\; -\sum\nolimits_i \mu_i\, dn_i \;>\; 0\,. \tag{8.50}$$

Se il sistema non è isolato, il suo svolgimento sarà interpretato mediante una funzione termodinamica opportuna:

$$\begin{array}{lcll} dU & = & \sum_i \mu_i\, dn_i \;<\; 0 & S, V = \text{costanti} \\ dH & = & \sum_i \mu_i\, dn_i \;<\; 0 & S, p = \text{costanti} \\ dF & = & \sum_i \mu_i\, dn_i \;<\; 0 & T, V = \text{costanti} \\ dG & = & \sum_i \mu_i\, dn_i \;<\; 0 & T, p = \text{costanti} \end{array} \tag{8.51}$$

Anche se non esplicitamente indicato nelle (8.51), i potenziali chimici dipendono dalla temperatura e dalla pressione: $\mu_i(T, P)$. Le quattro disequazioni (8.51) corrispondono pertanto a situazioni differenti e danno origine a condizioni di equilibrio differenti.

Il caso generalmente più interessante è quello di processi che avvengono a T e p costanti, per i quali il potenziale termodinamico è la funzione di Gibbs.

8.5.2 Reazioni chimiche e funzione di Gibbs

Per una reazione chimica che avviene a T e p costanti, il verso della reazione è determinato dalla condizione che la funzione di Gibbs deve diminuire, $\Delta G < 0$. All'equilibrio la funzione di Gibbs è stazionaria, $\delta G = 0$.
Lo svolgimento di una reazione chimica può essere inquadrato, in linea di principio e talora anche nella pratica, nello schema della transizione da uno stato di equilibrio vincolato ad uno stato di equilibrio non vincolato.

Esempio: Una miscela di idrogeno ed ossigeno può rimanere in uno stato di equlibrio (che possiamo definire vincolato) finché non viene inserito un opportuno catalizzatore, che innesca la reazione che porta alla formazione dell'acqua.

Introdurremo al § 11.4 le nozioni di base per una descrizione termodinamica efficace delle reazioni chimiche. In particolare, vedremo come esprimere la condizione di equilibrio in funzione dei potenziali chimici di prodotti e reagenti.
Ci limitiamo qui a fare alcuni esempi che illustrano il significato energetico ed entropico della riduzione dell'energia libera di Gibbs.

Esempio 1

Consideriamo la reazione chimica

$$A + B \rightarrow C + D$$

che avviene in condizioni di pressione e temperatura costanti.
Inizialmente sono presenti solo i reagenti A e B in uno stato di equilibrio vincolato. Ad un certo istante un'opportuna operazione termodinamica (ed es. un innesco) innesca la reazione, che conduce ad uno stato finale di equilibrio non vincolato in cui sono presenti solo i prodotti C e D.
Supponiamo che la reazione sia *endotermica*, cioè tale che

$$\Delta H_s \;=\; H(C) + H(D) \;-\; H(A) - H(B\;) > \;0\,.$$

(ΔH si può misurare con metodi calorimetrici, oppure si può calcolare a partire dalle tabelle delle entalpie standard di prodotti e reagenti).
Il progresso della reazione verso lo stato di equilibrio è caratterizzato dalla diminuzione della funzione di Gibbs G:

$$\Delta G_s \;=\; \Delta H_s - T\Delta S_s \;<\; 0\,,$$

dove $\Delta S_s = S(\mathrm{C})+S(\mathrm{D})$-$S(\mathrm{A})$-$S(\mathrm{B})$ è la variazione di entropia del sistema calcolata tra i due stati iniziale e finale di equilibrio.
Il fatto che $\Delta G_s < 0$ implica che $T\Delta S > \Delta H$. In altri termini, affinché la reazione possa avvenire, l'aumento di entalpia deve essere compensato e superato dall'aumento del termine entropico.

Esempio 2

Consideriamo il processo di ossidazione del glucosio a pressione ambiente e temperatura costante:

$$\mathrm{C_6H_{12}O_6} + 6\,\mathrm{O_2} \;\rightarrow\; 6\,\mathrm{CO_2} + 6\,\mathrm{H_2O}\,. \tag{8.52}$$

La reazione è esotermica, cioè avviene con emissione di calore a pressione costante, quindi con riduzione di entalpia

$$\Delta H_s = -2798\,\mathrm{kJ\,mol^{-1}} < 0\,.$$

La variazione di entropia del sistema tra lo stato di equilibrio vincolato iniziale e lo stato di equilibrio libero finale è positiva, ed è dovuta essenzialmente alla frammentazione della molecola complessa di glucosio in molecole più semplici:

$$\Delta S_s = 241\,\mathrm{J\,K^{-1}mol^{-1}}\,.$$

Se supponiamo che il processo avvenga alla temperatura $T = 310\,\mathrm{K}$ (pari alla temperatura del corpo umano, 37°C), la riduzione di energia libera di Gibbs è

$$\Delta G_s = \Delta H_s - T\,\Delta S_s = -2873\,\mathrm{kJ\,mol^{-1}} < 0\,.$$

Consideriamo i due casi estremi:

a) La reazione avviene in modo completamente *irreversibile* (combustione veloce opportunamente innescata); la riduzione di entalpia del sistema corrisponde a cessione di calore all'ambiente, con conseguente aumento di entropia dell'ambiente, $\Delta H_s = -T\Delta S_a > 0$; globalmente, l'aumento di entropia dell'universo termodinamico (sistema+ambiente) è $\Delta S_s + \Delta S_a > 0$.

b) L'ossidazione avviene in modo *reversibile*, mediante l'uso di opportuni catalizzatori; si può ottenere il *lavoro chimico* $\tilde{W} = \Delta G_s = -2873$ kJ mol^{-1} (negativo perché uscente dal sistema). Le variazioni ΔS_s e ΔH_s dipendono solo dagli stati di equilibrio finale ed iniziale e sono quindi uguali al caso irreversibile. Per un processo reversibile l'entropia dell'universo termodinamico (sistema+ambiente) non varia: la variazione positiva $\Delta S_s > 0$ deve essere compensata da una variazione negativa $\Delta S_a = -\Delta S_s < 0$. Anziché emettere calore verso l'ambiente (come nel caso irreversibile), il sistema ora assorbe calore $T\Delta S_a$ dall'ambiente; il lavoro $\tilde{W}$ deriva quindi dalla riduzione dell'entalpia H_s e da calore pompato dall'ambiente nel sistema.

Nota: La scelta dei componenti di un sistema è soggetta ad una certa arbitrarietà. Ad esempio nella (8.52) possiamo considerare 4 specie chimiche componenti, glucosio $C_6H_{12}O_6$, ossigeno O_2, ossido di carbonio CO_2 e acqua H_2O, le cui quantità n_i cambiano nel corso della reazione. Alternativamente potremmo anche considerare tre specie atomiche componenti, idrogeno H, carbonio C e ossigeno O, le cui quantità n_i rimangono costanti, subendo però, durante la reazione, riaggiustamenti nelle loro aggregazioni chimiche.

8.5.3 Equilibri di fase e funzione di Gibbs

Consideriamo un sistema eterogeneo costituito da due fasi di uno stesso componente (ad esempio acqua liquida e vapore).
Siano μ^α e μ^β i potenziali chimici delle due fasi; i loro valori dipendono da temperatura e pressione. Ad una data temperatura T e pressione p la trasformazione da una fase all'altra è pilotata dall'equazione

$$\begin{aligned} dG &= \mu^\alpha\,dn^\alpha + \mu^\beta\,dn^\beta \\ &= (\mu^\alpha - \mu^\beta)\,dn^\alpha \;<\; 0\,, \end{aligned} \tag{8.53}$$

perché $dn^\alpha = -dn^\beta$.
La (8.53) ci dice che la sostanza si trasforma dalla fase α alla fase β, cioè $dn^\alpha < 0$, se $\mu^\alpha - \mu^\beta > 0$.
La condizione di equilibrio tra le due fasi si ha quando

$$\begin{aligned} \delta G &= \mu^\alpha\,dn^\alpha + \mu^\beta\,dn^\beta \\ &= (\mu^\alpha - \mu^\beta)\,dn^\alpha \;=\; 0\,, \end{aligned} \tag{8.54}$$

cioè quando $\mu^\alpha = \mu^\beta$.
Si ricordi che il potenziale chimico corrisponde alla funzione di Gibbs molare, $\mu = g$.

Capitolo 9

Sostanze pure: funzioni risposta

Le funzioni risposta descrivono le variazioni di una variabile termodinamica in funzione delle variazioni di un'altra variabile termodinamica. Le funzioni risposta sono grandezze in genere facilmente accessibili all'esperimento.
In questo capitolo ci occuperemo delle cinque funzioni risposta più importanti:

- capacità termiche a volume e pressione costante,
- compressibilità isoterma e adiabatica,
- coefficiente di espansione termica.

In questo Capitolo stabiliremo utili collegamenti tra le funzioni risposta e le funzioni termodinamiche del Capitolo 8 nonché tra le funzioni risposta stesse.
Considerazioni sulla stabilità dell'equilibrio termodinamico consentiranno di dimostrare che alcune funzioni risposta (capacità termiche e compressibilità) non possono essere negative.
Si noti che le funzioni risposta non sono funzioni di stato, e i loro valori dipendono quindi dal tipo di processo termodinamico.

9.1 Capacità termiche e calori specifici

La capacità termica di un sistema è definita come il rapporto tra la quantità infinitesima di calore assorbita e la corrispondente variazione infinitesima di temperatura:

$$C = \frac{đQ}{dT} \,. \tag{9.1}$$

La capacità termica assume valori diversi a seconda delle condizioni in cui avviene il trasferimento di calore. Sono particolarmente importanti le capacità termiche per i processi che avvengono a volume oppure a pressione costante. Come abbiamo visto al § 8.2, per *trasformazioni reversibili*

a V costante, $(đQ)_v = dU = T\,(dS)_v$
a p costante, $(đQ)_p = dH = T\,(dS)_p$

Pertanto le capacità termiche a volume e pressione costanti sono espresse rispettivamente da

$$\boxed{C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_v} \qquad \boxed{C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p} \tag{9.2}$$

Partendo dalle espressioni differenziali delle funzioni di Helmholtz e di Gibbs, è facile vedere che l'entropia può essere espressa come

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_v = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p \,. \tag{9.3}$$

Sostituendo S nelle (9.2) si ottengono le capacità termiche come derivate seconde delle funzioni di Helmholtz e di Gibbs rispetto alla temperatura:

$$\boxed{C_v \;=\; -T\left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2}\right)_v} \qquad\qquad \boxed{C_p \;=\; -T\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\right)_p} \tag{9.4}$$

Come conseguenza della stabilità dell'equilibrio termodinamico, si può dimostrare che le capacità termiche non possono essere negative (§ 9.6): un sistema che assorbe calore non può diminuire la sua temperatura.

9.1.1 Calori specifici

Le capacità termiche dipendono dalla quantità di materia contenuta nel sistema termodinamico. Grandezze indipendenti dalle dimensioni del sistema sono i calori specifici. È convenzione indicare le capacità termiche con la lettera C maiuscola, i calori specifici con la lettera c minuscola.
Vengono comunemente utilizzati due tipi di calori specifici:

- Calori specifici per unità di massa, misurati in $\mathrm{kJ\,K^{-1}\,kg^{-1}}$:

$$\tilde{c}_v \;=\; \frac{C_v}{m}\,, \qquad\qquad \tilde{c}_p \;=\; \frac{C_p}{m}\,. \tag{9.5}$$

- Calori specifici molari, misurati in $\mathrm{J\,K^{-1}\,mol^{-1}}$:

$$c_v \;=\; \frac{C_v}{n}\,, \qquad\qquad c_p \;=\; \frac{C_p}{n}\,. \tag{9.6}$$

In genere vengono misurati e tabulati i calori specifici per unità di massa. I calori specifici molari, utili per il confronto con le teorie microscopiche, si ottengono moltiplicando i calori specifici per unità di massa per le masse molari (espresse in unità di massa atomica).

Nota: Quando si usa la mole come unità di misura della quantità di materia, è necessario specificare il tipo di costituenti elementari. Ad esempio, l'espressione "una mole di NaCl" assume un significato diverso a seconda che ci si riferisca ad una mole di atomi oppure ad una mole di unità composizionali (molecole) NaCl. Nel primo caso si ha a che fare con N_A atomi, nel secondo caso con $2N_A$ atomi ($N_A = 6.023 \times 10^{23}$ è il numero di Avogadro).

9.1.2 Esempi

Le capacità termiche a volume e pressione costanti dipendono dalla temperatura. Lo studio sperimentale della dipendenza delle capacità termiche dalla temperatura è uno dei modi più importanti per ottenere informazioni sui modi in cui l'energia viene immagazzinata nella materia.
La (9.2) mostra che la capacità termica a volume costante C_v è direttamente collegata all'energia interna U. In genere è però più agevole misurare la capacità termica a pressione costante C_p. Le due capacità termiche C_v e C_p sono connesse da una relazione generale che verrà ricavata al § 9.4.

Esempio 1: Gas ideale monoatomico

Per il gas ideale monoatomico le capacità termiche a volume e a pressione costante sono indipendenti dalla temperatura e dalla specie atomica:

$$C_v = \frac{3}{2}nR\,, \qquad C_p = \frac{5}{2}nR\,, \tag{9.7}$$

dove $R = 8.31\,\mathrm{J\,K^{-1}\,mol^{-1}}$ è la costante dei gas. Invertendo le derivate delle (9.2) si può vedere che l' energia U e l'entalpia H crescono linearmente con la temperatura T

$$U(T) = U_0 + \frac{3}{2}nR\,(T - T_0)\,, \qquad H(T) = H_0\,\frac{5}{2}nR\,(T - T_0)\,, \tag{9.8}$$

dove T_0 è una temperatura di riferimento. Nel modello cinetico del gas ideale, l'energia è puramente cinetica, e le (9.8) diventano

$$U(T) = \frac{3}{2} nRT\,, \qquad H(T) = \frac{5}{2} nRT\,. \tag{9.9}$$

L'entropia S cresce proporzionalmente al logaritmo di T:

$$S(T) = S_0 + \frac{3}{2} nR \ln(T/T_0)\,. \tag{9.10}$$

Il valore sperimentale di C_v è consistente con il teorema classico di equipartizione dell'energia, secondo cui ad ogni grado di libertà corrisponde un contributo all'energia media del sistema $nRT/2$. Nel gas monoatomico ci sono tre gradi di libertà traslazionali per molecola e quindi tre contributi quadratici all'energia media: $\langle mv_x^2/2\rangle, \langle mv_y^2/2\rangle, \langle mv_z^2/2\rangle$.

Esempio 2: Gas ideale biatomico

Le capacità termiche misurate a temperatura ambiente ($T \simeq 300\,\mathrm{K}$) per i gas ideali biatomici hanno generalmente il valore

$$C_v = \frac{5}{2} nR\,, \qquad C_p = \frac{7}{2} nR\,. \tag{9.11}$$

Il valore sperimentale di C_v è consistente con il teorema classico di equipartizione dell'energia se ai tre gradi di libertà traslazionali del centro di massa si aggiungono due gradi di libertà relativi alle rotazioni intorno ai due assi indipendenti perpendicolari alla direzione del legame interatomico, cui corrispondono i due termini quadratici di energia per molecola $\langle I\omega_1^2/2\rangle, \langle I\omega_2^2/2\rangle$.

In realtà la molecola biatomica può accumulare energia anche sotto forma di vibrazioni, cui corrispondono due ulteriori termini quadratici di energia media per molecola, $\langle \mu v^2/2\rangle, \langle \mu\omega^2 x^2/2\rangle$, dove μ è la massa ridotta e k la costante elastica. La capacità termica dovrebbe quindi essere $C_v = (7/2)nR$ anziché $(5/2)nR$.

La discrepanza è risolta dalla meccanica quantistica in base alle considerazioni seguenti.

I livelli di energia rotazionale sono quantizzati secondo la relazione

$$E_{\mathrm{rot}} \;=\; \frac{L^2}{2I} \;=\; \frac{\hbar\ell(\ell+1)}{2I}\,, \qquad (\ell = 1, 2, 3..., n, ...) \tag{9.12}$$

I livelli di energia vibrazionale sono quantizzati secondo la relazione

$$E_{\mathrm{vib}} \;=\; (n + 1/2)\,\hbar\omega\,, \qquad (\nu = 0, 1, 2, 3..., n, ...) \tag{9.13}$$

Alla temperatura T, i livelli rotazionali o vibrazionali sono eccitati se $\Delta E_{\min} < k_B T$ (si ricordi che $k_B T \simeq 8.6 \times 10^{-5}\,\mathrm{eV/K}$). Per la molecola di CO, ad esempio, $\Delta E_{\mathrm{rot,min}} = 3.5 \times 10^{-4}$ eV e $\Delta E_{\mathrm{vib}} \simeq 0.27\,\mathrm{eV}$. Alla temperatura $T = 300\,\mathrm{K}$, $k_B T \simeq 0.025$ eV, per cui i livelli rotazionali sono eccitati e contribuiscono alla capacità termica, quelli vibrazionali non sono eccitati e non contribuiscono. Riducendo sufficientemente la temperatura si elimina il contributo rotazionale, elevando la temperatura si aggiunge il contributo vibrazionale.

Esempio 3: Solidi cristallini non metallici

Nei solidi cristallini non metallici la capacità termica a volume costante C_v dipende dalla temperatura in modo significativo. Tale dipendenza è diversa da sostanza a sostanza, ma per tutte le sostanze presenta due caratteristiche ben definite (Fig 9.1 a sinistra):

- A temperature sufficientemente elevate, tipicamente intorno alla temperatura ambiente, la capacità termica a volume costante è indipendente dalla temperatura, $C_v = 3nR$, dove n è il numero di moli di atomi singoli. Questo comportamento va sotto il nome di legge di Dulong e Petit, ed è consistente con la legge statistica classica di equipartizione dell'energia tra i modi vibrazionali del reticolo cristallino.

- A basse temperature la capacità termica si riduce, e per $T \to 0, C_v \to 0$, con andamento $C_v \propto T^3$. Questo comportamento è incompatibile con la statistica classica, ed è spiegato dalla quantizzazione dei livelli energetici dei modi vibrazionali.

L'andamento a temperature intermedie nonché la temperatura di connessione tra comportamento quantistico e comportamento classico (temperatura di Debye) dipendono dal tipo di sostanza.
Si noti che nei solidi la differenza tra C_p e C_v è molto minore che nei gas.

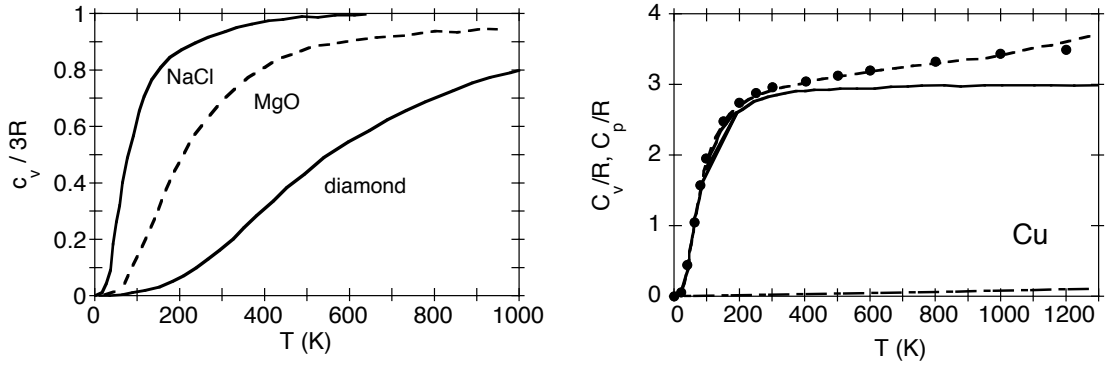

Figura 9.1: A destra: esempi di calori specifici molari (moli di atomi singoli) a volume costante $c_v/3R$ pertre diversi solidi cristallini cristalli . A destra: calore specifico molare diviso R per il rame; i punti sono valori sperimentali di c_p: le linee sono valori calcolati: c_p totale (linea tratteggiata), contributo vibrazionale a c_v (linea continua), contributo elettronico (linea a tratti e punti) [da Q. Bian et al., J. Phys. Chem. Solids 69, 168 (2008)].

Esempio 4: Solidi cristallini metallici

Nei cristalli metallici l'energia termica può essere immagazzinata non solo nelle vibrazioni degli ioni del reticolo cristallino ma anche da parte degli elettroni di conduzione. Di conseguenza, il calore specifico è maggiore nei metalli che nei non-metalli.
In prima approssimazione, gli elettroni di conduzione possono venire trattati come un gas di particelle libere. Per calcolare il loro contributo al calore specifico è necessario tuttavia tenere conto delle proprietà quantistiche di simmetria delle funzioni d'onda elettroniche, ed applicare un'appropriata teoria statistica, la statistica di Fermi-Dirac. Ne risulta che il contributo elettronico a C_v dipende linearmente dalla temperatura, ed è generalmente piccolo rispetto al contributo vibrazionale.
Consideriamo ad esempio il rame (Fig 9.1 a destra); alla temperatura $T = 315\,\mathrm{K}$, il contributo vibrazionale al calore specifico molare è $c_v^{(\mathrm{vib})} \simeq 3R \simeq 25\,\mathrm{J\,mol^{-1}\,K^{-1}}$, mentre il contributo elettronico è molto più piccolo, $c_v^{(\mathrm{el})} \simeq 0.21\,\mathrm{J\,mol^{-1}\,K^{-1}}$. A temperature molto basse, tuttavia, l'andamento lineare di $c_v^{(\mathrm{el})}$ prevale sull'andamento parabolico di $c_v^{(\mathrm{vib})}$. Per $T < 15\,\mathrm{K}$ si ha $c_v^{(\mathrm{el})} > c_v^{(\mathrm{vib})}$.

Esempio 5: Il calore specifico dell'acqua

Il calore specifico molare a pressione costante dell'acqua è mostrato in Fig. 9.2 per diversi intervalli di temperatura. Una mole corrisponde a N_A molecole H_2O. Sono evidenti sia la differenza tra le tre fasi sia le dipendenze dalla temperatura.
Consideriamo prima la *fase gassosa*. La molecola H_2O ha 9 gradi di libertà: 3 traslazionali, 3 rotazionali e 3 vibrazionali . Ai 9 gradi di libertà corrispondono 12 termini quadratici dell'energia. Per il teorema di equipartizione dell'energia ci si aspetta $C_v/R = 6$ e $C_p/R = 7$. Tale valore è raggiunto solo ad alta temperatura (Fig. 9.2, a sinistra). A bassa temperatura $C_p/R = 4$, c'e' solo il contributo dei moti traslazionali e rotazionali. I tre modi vibrazionali corrispondono a valori $\hbar\omega$ rispettivamente di 0.19 eV ("bending"), 0.45 eV ("symmetric stretching") e 0.46 eV ("asymmetric stretching"), e vengono progressivamente eccitati al crescere

della temperatura. Il superamento del valore $C_p/R = 7$ ad alta temperatura può essere attribuito ad effetti anarmonici nei modi vibrazionali.
Consideriamo ora la *fase cristallina*. Nel cristallo molecolare dell'acqua, per ogni mole si possono distinguere $3N_A$ modi vibrazionali di bassa frequenza connessi alle deboli forze intermolecolari (contributo $3R$), $3N_A$ modi librazionali di frequenza intermedia dovuti alle oscillazioni molecolari e $3N_A$ modi vibrazionali di alta frequenza connessi alle forti forze intramolecolari (le stesse che sono responsabili delle vibrazioni delle molecole nel gas). L'andamento in temperatura (Fig. 9.2, al centro) suggerisce che al di sotto di 273,K si stiano progessivamente popolando i modi librazionali, mentre quelli vibrazionali sono ancora non attivati.
Consideriamo infine la *fase liquida* (Fig. 9.2, a destra). La capacità termica è circa doppia di quella del solido e del gas a temperature comparabili. Ciò suggerisce che nel liquido esista un numero maggiore di gradi di libertà che nelle altre fasi. È notevole anche la dipendenza dalla temperatura, caratterizzata da un minimo intorno a circa 310 K.

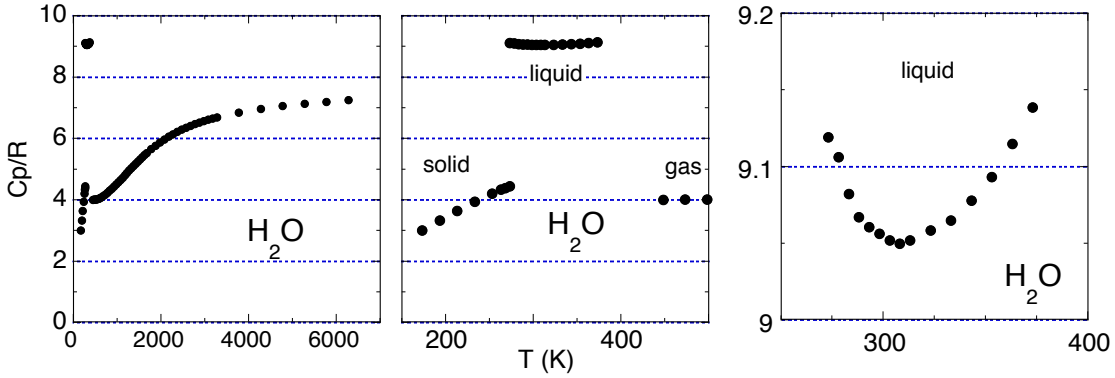

Figura 9.2: Calore specifico molare a pressione costante dell'acqua: a sinistra in un intervallo esteso di temperature, al centro in un intervallo ridotto che evidenzia le differenze tra le fasi solida, liquida e gassosa, a destra un ingrandimento del calore specifico della fase liquida.

Esempio 6: Solidi non cristallini
Il calore specifico dei solidi non cristallini, ed in particolare dei vetri, può essere significativamente differente da quello dei corrispondenti cristalli nella regione di bassa temperatura. Ad esempio, nella Fig. 9.3 sono confrontati i calori specifici per unità di massa della silice cristallina e vetrosa. La silice cristallina segue l'andamento tipico dei cristalli, con calore specifico proporzionale a T^3 a bassa temperatura. Nel vetro il calore specifico a bassa temperatura è più elevato. L'origine di questo comportamento anomalo è ancora oggetto di studio.

9.2 Compressibilità

La compressibilità di un sistema misura la variazione di volume in funzione della pressione, normalizzata al volume stesso.
Si distinguono la compressibilità isoterma χ_T, misurata a temperatura costante, e la compressibilità adiabatica χ_S, misurata ad entropia costante, definite rispettivamente come:

$$\boxed{\chi_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T} \qquad \boxed{\chi_S = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S} \tag{9.14}$$

Le compressibilità hanno le dimensioni dell'inverso della pressione, e si misurano in Pa^{-1} o in bar-1.

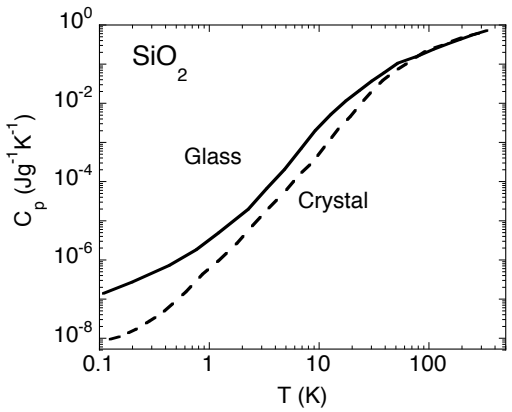

Figura 9.3: Calore specifico per unità di massa della silice SiO_2: confronto tra la silice cristallina (linea tratteggiata) e la silice vetrosa (linea continua) [tratto da R.C. Zeller e R.O. Pohl, Phys. Rev. B 4, 2029 (1971)]. Si faccia attenzione alle scale logaritmiche.

Partendo dalle espressioni differenziali della funzione di Gibbs e dell'entalpia, è facile vedere che il volume può essere espresso come

$$V = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S . \tag{9.15}$$

Sostituendo V nelle (9.14) si ottengono le compressibilità come derivate seconde della funzione di Gibbs e dell'entalpia rispetto alla pressione:

$$\boxed{\chi_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial^2 G}{\partial p^2}\right)_T} \qquad \boxed{\chi_S = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial^2 H}{\partial p^2}\right)_S} \tag{9.16}$$

Come conseguenza della stabilità dell'equilibrio termodinamico, si può dimostrare che anche le compressibilità, come le capacità termiche, non possono essere negative (§ 9.6): al crescere della pressione il volume non può crescere.

La relazione tra volume e pressione viene talora misurata, anziché dalle compressibilità, dai loro inversi, chiamati *moduli di volume*:

$$B_T = \frac{1}{\chi_T}, \qquad B_S = \frac{1}{\chi_S}. \tag{9.17}$$

9.2.1 Esempi

Le compressibilità dipendono dallo stato termodinamico, ed in particolare dalla temperatura. Vediamo alcuni esempi.

Esempio 1: Gas ideale

Dalle equazioni dell'isoterma reversibile, pV = costante, e dell'adiabatica reversibile, pV^γ = costante (dove $\gamma = c_p/c_v$ è il rapporto tra i calori specifici a pressione e volume costanti), si ottiene facilmente

$$\chi_T = \frac{1}{p}, \qquad \chi_S = \frac{1}{\gamma p}. \tag{9.18}$$

Le compressibilità del gas ideale sono indipendenti dalla temperatura, ma dipendono fortemente dalla pressione. L'andamento delle compressibilità – o dei moduli di volume (9.17) – del gas ideale possono essere facilmente visualizzati considerando i grafici delle isoterme e adiabatiche reversibili nel piano pV.

Per confronto con altre sostanze, è utile tener presente che alla pressione atmosferica (1 bar) la compressibilità isoterma del gas ideale vale $1\,\mathrm{bar}^{-1}$.

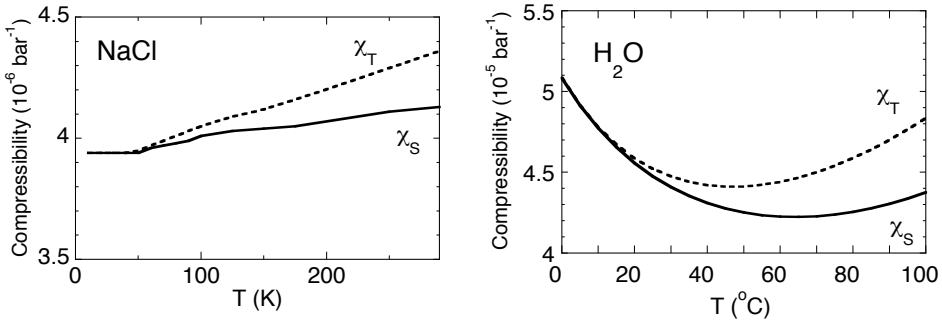

Figura 9.4: Compressibilità adiabatica e isoterma di NaCl (a sinistra) e dell'acqua liquida (a destra). Si faccia attenzione alle diverse scale verticali.

Esempio 2: Solido cristallino: NaCl

Le compressibilità adiabatica e isoterma di NaCl sono mostrate in Fig. 9.4 (a sinistra). Entrambe le compressibilità, misurate a pressione atmosferica, crescono debolmente con la temperatura. Si noti che per $T \to 0$ le compressibilità restano finite. A basse temperature $\chi_S \simeq \chi_T$, ad alte temperature $\chi_T > \chi_S$.

I valori a pressione atmosferica, $\chi_T \simeq 4 \times 10^{-6}\,\mathrm{bar}^{-1}$, sono comunque piccoli rispetto ai valori del gas ideale.

Esempio 3: Liquidi

Le compressibilità dei liquidi sono generalmente comprese tra 10^{-4} e $10^{-5}\,\mathrm{bar}^{-1}$, maggiori di quelle dei solidi ma molto minori di quelle dei gas. In genere anche per i liquidi la compressibilità cresce con la temperatura, a seguito dell'indebolimento delle forze di repulsione tra le molecole. Fa eccezione l'acqua, le cui compressibilità isoterma e adiabatica diminuiscono con la temperatura (Fig. 9.4, a destra).

9.3 Coefficiente di espansione termica

Il coefficiente di espansione termica di un sistema misura la variazione di volume V in funzione della variazione di temperatura a pressione costante, normalizzata al volume stesso. Per definizione

$$\boxed{\beta \;=\; \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p} \tag{9.19}$$

Inserendo l'espressione del volume come derivata parziale della funzione di Gibbs, eq. (9.15), si ottiene il coefficiente di espansione termica come derivata seconda mista della funzione di Gibbs:

$$\boxed{\beta \;=\; \frac{1}{V}\left(\frac{\partial^2 G}{\partial p\,\partial T}\right)} \tag{9.20}$$

Il coefficiente di espansione termica si misura in K−1.

9.3.1 Espansione termica lineare

Si definisce anche un coefficiente di espansione lineare, che descrive la variazione di una lunghezza ℓ in funzione della variazione di temperatura:

$$\alpha \;=\; \frac{1}{\ell}\left(\frac{\partial \ell}{\partial T}\right)_p . \tag{9.21}$$

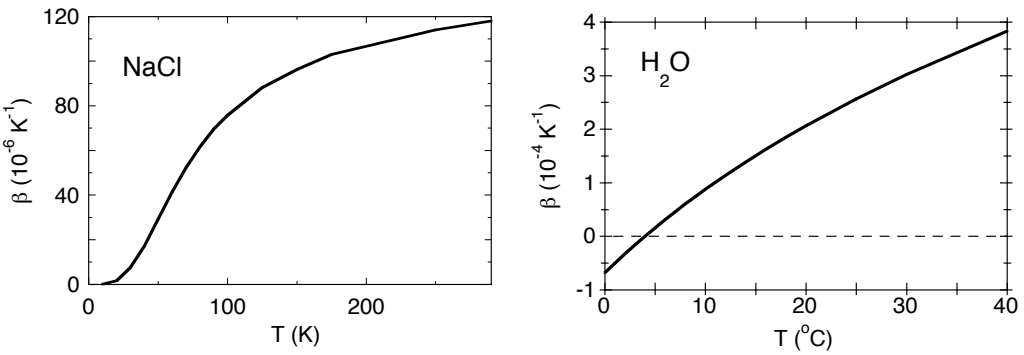

Figura 9.5: Coefficiente di espansione termica di volume di NaCl (a sinistra) e dell'acqua (a destra).

In generale, il coefficiente di espansione termica lineare può dipendere dalla direzione. Nei solidi si misurano sperimentalmente i coefficienti di espansione lineare. Per risalire ai coefficienti di volume (9.19) è necessario conoscere la relazione tra β e α. Tale relazione può essere più o meno complessa a seconda delle proprietà di simmetria del sistema.
Nei cristalli in cui gli assi delle celle elementari sono ortogonali tra loro, il coefficiente di espansione di volume è legato ai tre coefficienti di espansione lineare nelle tre direzioni x, y, z dalla semplice relazione

$$\beta = \alpha_x + \alpha_y + \alpha_z \,. \tag{9.22}$$

Infatti, poiché $V = \ell_x \ell_y \ell_z$, si ha

$$\begin{aligned} \beta &= \frac{1}{V}\left(\frac{\partial \ell_x}{\partial T}\right)_p \ell_y \ell_z + \frac{1}{V}\ell_x \left(\frac{\partial \ell_y}{\partial T}\right)_p \ell_z + \frac{1}{V}\ell_x \ell_y \left(\frac{\partial \ell_z}{\partial T}\right)_p \\ &= \frac{1}{\ell_x}\left(\frac{\partial \ell_x}{\partial T}\right)_p + \frac{1}{\ell_y}\left(\frac{\partial \ell_y}{\partial T}\right)_p + \frac{1}{\ell_z}\left(\frac{\partial \ell_z}{\partial T}\right)_p = \alpha_x + \alpha_y + \alpha_z \,. \end{aligned}$$

Nei cristalli con assi non ortogonali (sistemi monoclino e triclino) la relazione tra i coefficienti di espansione lineare e di volume è più complicata.
Nei *sistemi isotropi* (gas, liquidi, vetri, cristalli a simmetria cubica) l'espansione termica lineare è indipendente dalla direzione, e $\beta = 3\alpha$.

9.3.2 Esempi

Il coefficiente di espansione termica dipende dallo stato termodinamico, ed in particolare dalla temperatura. Vediamo alcuni esempi.

Esempio 1: Gas ideale

Dall'equazione di stato $pV = nRT$ si ricava immediatamente che a pressione costante il volume cresce linearmente con la temperatura e che

$$\beta = \frac{1}{T} \,. \tag{9.23}$$

Al crescere della temperatura il coefficiente di espansione termica del gas ideale si riduce fortemente. Il volume molare cresce proporzionalmente alla temperatura: $v = RT/p$.

Esempio 2: Solido cristallino: NaCl

Nei solidi cristallini l'andamento del coefficiente di espansione termica è molto simile all'andamento del calore specifico. $\beta \to 0$ quando $T \to 0$, mentre ad alte temperature β tende ad un valore costante. In Fig. 9.5 (a sinistra) è mostrato l'esempio di NaCl. È tuttavia da notare che, mentre il calore specifico viene calcolato con ottima approssimazione considerando le vibrazioni atomiche in approssimazione armonica, l'espansione termica dipende dall'anarmonicità

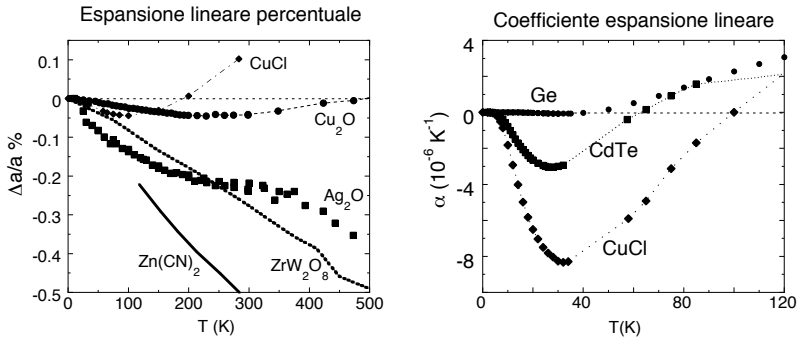

Figura 9.6: Esempi di cristalli con espansione termica negativa isotropa. A sinistra: espansione lineare percentuale di alcuni cristalli con differenti strutture cristalline a simmetria cubica. A destra: coefficiente di espansione lineare α per tre cristalli con la medesima struttura cristallina della zincblenda; il coefficiente di espansione di volume è $\beta = 3\alpha$. Si noti che CuCl compare in entrambi i grafici.

dell'energia potenziale cristallina; un cristallo perfettamente armonico non ha espansione termica.

La relazione tra calore specifico e coefficiente di espansione termica verrà presa in considerazione ed approfondita al § 9.4.

Esempio 3: Acqua liquida

L'acqua liquida ha coefficiente di espansione termica negativo al di sotto di 4 ° K (Fig. 9.5, a destra).

Esempio 4: Espansione termica negativa nei cristalli

L'espansione termica non è sempre positiva. Ad esempio, alcuni cristalli con struttura anisotropa presentano espansione negativa in una direzione, perlomeno in un intervallo di temperature, positiva nelle rimanenti due direzioni indipendenti.

Esistono anche cristalli a struttura cubica che presentano espansione termica negativa isotropa. In alcuni cristalli l'espansione negativa isotropa è relativamente debole e limitata ad un piccolo intervallo di temperature: è il caso del silicio, del germanio e di alcuni cristalli con la struttura della zincblenda; alcuni esempi sono mostrati in Fig. 9.6 a destra.

In altri cristalli l'espansione negativa isotropa può essere forte, ed interessare larghi intervalli di temperartura; alcuni esempi sono mostrati in Fig. 9.6 a sinistra. Particolarmente interessante è il tungstato di zirconio ZrW_2O_8, che nel 1996 fu scoperto avere espansione negativa da 2 a 1050 K.

9.3.3 Espansione termica ed entropia

Possiamo trovare un'espressione alternativa del coefficiente di espansione termica facendo uso delle relazioni di Maxwell introdotte al § 7.3. Dalla (7.45) si ottiene

$$\beta = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T \tag{9.24}$$

L'espansione termica, cioè la dipendenza del volume dalla temperatura a pressione costante, è collegata alla dipendenza dell'entropia dalla pressione a temperatura costante. Possiamo ulteriormente raffinare il concetto decomponendo

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$$

e ricordando la definizione di compressibilità isoterma (9.14), per cui:

$$\beta \;=\; \chi_T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T . \tag{9.25}$$

Poiché la compressibilità χ_T non può essere negativa (come vedremo al § 9.6), la (9.25) mostra che

- si ha espansione positiva se l'entropia S aumenta quando il volume V aumenta,
- si ha espansione negativa se l'entropia S aumenta quando il volume V diminuisce.

Esempio 1: Applichiamo le (9.24) e (9.25) al caso del gas ideale.
Una variazione positiva di temperatura $\Delta T > 0$ a p costante provoca una variazione positiva di volume $\Delta V > 0$. Il coefficiente di espansione è quindi positivo, secondo la (9.24). Il processo comporta ingresso di calore $Q > 0$, variazione di energia interna $\Delta U > 0$ e produzione di lavoro $W < 0$. In corrispondenza si ha una variazione di entropia $\Delta S = nc_p \ln(V_f/V_i)$.
Consideriamo ora la (9.25). Una variazione positiva di volume $\Delta V > 0$ a T costante provoca una variazione positiva di entropia $\Delta S > 0$. Il processo comporta ingresso di calore $Q > 0$ e produzione di lavoro $W < 0$ senza variazione di energia interna, $\Delta U = 0$. La variazione di entropia è $\Delta S = nR \ln(V_f/V_i)$.

Esempio 2: L'acqua liquida ha coefficiente di espansione termica negativo tra 0° e 4° C. L'espansione negativa può essere associata tramite la (9.25) al fatto che la compressione provoca la rottura di legami a idrogeno tetraedrici, con conseguente aumento di entropia.

9.4 Relazioni tra le funzioni risposta

Le funzioni risposta non sono tra di loro indipendenti. La teoria termodinamica macroscopica che abbiamo introdotto nei capitoli precedenti consente di stabilire alcune relazioni tra le funzioni risposta. In questo paragrafo studieremo tre relazioni particolarmente importanti:

- la differenza tra capacità termiche a pressione costante e a volume costante,
- il rapporto tra capacità termiche a pressione costante e a volume costante,
- la relazione tra espansione termica, capacità termica e compressibilità.

9.4.1 Differenza tra capacità termiche

Come abbiamo già osservato, le capacità termiche a pressione e volume costante sono differenti. Si dimostra che la differenza tra le capacità termiche (e tra i calori specifici molari) può essere espressa in funzione del coefficiente di espansione termica e della compressibilità isoterma nel seguente modo:

$$\boxed{C_p - C_v \;=\; \frac{TV\beta^2}{\chi_T}}, \qquad \boxed{c_p - c_v \;=\; \frac{Tv\beta^2}{\chi_T}}, \tag{9.26}$$

dove V è il volume, $v = V/n$ è il volume molare.
Dalla (9.26) possiamo trarre le seguenti conclusioni di carattere generale:

- La capacità termica a pressione costante non è mai minore della capacità termica a volume costante, $C_p \geq C_v$ (perchè $\chi_T > 0$ sempre).
- Quando $T \to 0$, la differenza $C_p - C_v \to 0$ (perchè $\beta \to 0$ e $\chi_T > 0$).
- Se $\beta = 0$, allora $C_p = C_v$.

Esempio 1: Nel caso del gas ideale abbiamo visto che $\beta = 1/T, \chi_T = 1/p$. Pertanto

$$C_p - C_v = \frac{TV\beta^2}{\chi_T} = \frac{pV}{T} = nR\,, \qquad c_p - c_v = nR\,. \tag{9.27}$$

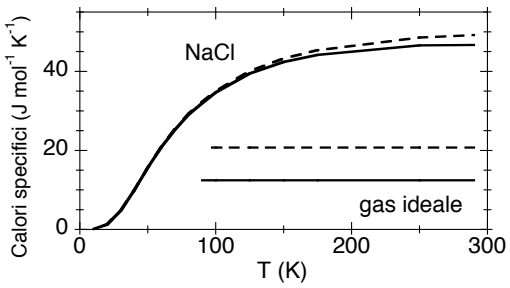

Figura 9.7: Calori specifici a volume costante (linee continue) e a pressione costante (linee tratteggiate) per un gas ideale e perNaCl.

La differenza tra i due calori specifici non dipende dalla temperatura (Fig. 9.7).

Esempio 2: Nei solidi cristallini la differenza $c_p - c_v$ cresce con la temperatura, ed è generalmente trascurabile a basse temperature. In Fig. 9.7 i calori specifici di NaCl sono confrontati con i calori specifici del gas ideale.

Dimostrazione

Per dimostrare la (9.26), consideriamo il calore scambiato reversibilmente da una sostanza pura, $đQ_{\rm rev} = T\,dS$, ed esprimiamo l'entropia in funzione di due diversi insiemi di variabili di stato:

$$S(T,p,n)\,, \qquad S(T,V,n)\,, \tag{9.28}$$

dove n è mantenuto comunque costante. Si noti che le (9.28) non rappresentano equazioni fondamentali, nel senso che non contengono l'informazione completa sul sistema termodinamico, che sarebbe invece contenuta nella funzione $S(U,V,n)$. Le (9.28) sono tuttavia sufficienti per la dimostrazione che vogliamo fare.
Differenziando le (9.28) si ottengono le due espressioni

$$T\,dS \;=\; T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p dT + T\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T dp \;=\; C_p\,dT + T\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T dp\,, \tag{9.29}$$

$$T\,dS \;=\; T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_v dT + T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV \;=\; C_v\,dT + T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV\,. \tag{9.30}$$

Sottraiamo la (9.30) dalla (9.29)

$$0 \;=\; (C_p - C_v)\,dT \;+\; T\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T dp \;-\; T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV\,. \tag{9.31}$$

Le due derivate parziali che compaiono nella (9.31) non sono facilmente misurabili in modo diretto. Conviene sostituirle facendo uso delle relazioni di Maxwell (7.45) e (7.44) del § 7.3:

$$(C_p - C_v)\,dT \;=\; T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dp \;+\; T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v dV\,. \tag{9.32}$$

Ricaviamo ora il differenziale dT dalla (9.32), e lo uguagliamo al differenziale della funzione $T(p,V)$:

$$dT = \frac{T}{C_p - C_v}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dp + \frac{T}{C_p - C_v}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v dV = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_v dp + \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p dV\,. \tag{9.33}$$

Poiché p e V sono variabili indipendenti, devono essere uguali sia i coefficienti di dp che i coefficienti di dV nel secondo e terzo membro della (9.33).

Fissiamo l'attenzione sui coefficienti di dV; uguagliandoli e sfruttando successivamente le identità (7.49) e (7.51) si ottiene

$$C_p - C_v = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = -T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p^2 \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \tag{9.34}$$

da cui la (9.26).

9.4.2 Rapporto tra capacità termiche

È possibile collegare il rapporto tra le capacità termiche al rapporto tra le compressibilità:

$$\boxed{\frac{C_p}{C_v} = \frac{\chi_T}{\chi_S}}\,. \tag{9.35}$$

Dalla (9.35) possiamo trarre le seguenti conclusioni di carattere generale:

- Poiché $C_p \geq C_v$, anche $\chi_T \geq \chi_S$.
- Quando $C_p = C_v$, anche $\chi_T = \chi_S$.

Esempio: Nel caso del gas ideale abbiamo visto che $\chi_T = 1/p, \chi_S = 1/\gamma p$. Pertanto

$$\frac{C_p}{C_v} = \frac{\chi_T}{\chi_S} = \gamma\,. \tag{9.36}$$

Dimostrazione

Partiamo ancora dalle espressioni $T\,dS$ delle (9.29) e (9.30) e facciamo ancora uso delle relazioni di Maxwell (7.45) e (7.44) del § 7.3:

$$T\,dS = C_p\,dT + T\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T dp = C_p\,dT - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dp\,, \tag{9.37}$$

$$T\,dS = C_v\,dT + T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV = C_v\,dT + T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v dV\,. \tag{9.38}$$

Consideriamo ora un processo ad entropia costante. Imponendo $dS = 0$ nelle (9.37) e (9.38) si ottengono le equazioni

$$C_p\,(dT)_s = T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p (dp)_s\,, \qquad C_v\,(dT)_s = -T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v (dV)_s \tag{9.39}$$

da cui il rapporto

$$\frac{C_p}{C_v} = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_v \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S\,, \tag{9.40}$$

da cui la (9.35). Nell'ultimo passaggio si è fatto uso dell'identità (7.51).

9.4.3 Espansione termica e funzione di Grüneisen

Il coefficiente di espansione termica dei solidi ha un andamento in funzione della temperatura molto simile a quello della capacità termica. Per comprendere le peculiarità di comportamento delle diverse sostanze è utile decomporre il coefficiente β nel prodotto di più fattori, secondo la seguente procedura.
Innanzitutto sfruttiamo l'identità (7.51) per sostituire la derivata parziale ed evidenziare il contributo della compressibilità isoterma:

$$\beta = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \chi_T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \tag{9.41}$$

La derivata della pressione rispetto alla temperatura può essere ulteriormente sviluppata

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial p}{\partial U}\right)_V \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \tag{9.42}$$

per mettere in luce anche il contributo della capacità termica a volume costante:

$$\beta = \chi_T \frac{C_v}{V} \left[\frac{\partial p}{\partial (U/V)}\right]_V . \tag{9.43}$$

Nella (9.43) la derivata della pressione rispetto all'energia U è stata sostituita dalla derivata rispetto alla densità di energia U/V.
La (9.43) evidenzia la connessione tra il coefficiente di espansione termica da una parte e la capacità termica e la compressibilità dall'altra. Il terzo fattore

$$\gamma = \left[\frac{\partial p}{\partial (U/V)}\right]_V \tag{9.44}$$

è detto funzione di Grüneisen. Il coefficiente di espansione può pertanto venire espresso come

$$\boxed{\beta = \gamma \chi_T \frac{C_v}{V} = \gamma \chi_T \frac{c_v}{v}} \tag{9.45}$$

dove nell'ultimo passaggio compare il rapporto tra calore specifico molare c_v e volume molare v.
Da un punto di vista fisico, la (9.45) esprime il fatto che l'espansione termica può essere decomposta in tre passi logici:

1. Un aumento di temperatura corrisponde ad un aumento dell'energia interna, misurato dal calore specifico a volume costante c_v (mai negativo).
2. L'aumento di energia interna produce una variazione di pressione, che può essere positiva o negativa, ed è misurata dalla funzione di Grüneisen. Se $\gamma > 0$, un aumento di energia comporta anche un aumento di pressione interna rispetto alla pressione di equilibrio (cioè alla pressione costante esterna); se $\gamma < 0$, un aumento di energia comporta una riduzione di pressione interna.
3. Poichè il sistema deve rimanere in equilibrio con il suo ambiente a pressione costante, l'eventuale tendenza ad aumentare la pressione interna a seguito del riscaldamento ($\gamma > 0$) deve essere compensata da una riduzione di pressione ottenuta mediante aumento di volume (χ_T non è mai negativo); viceversa, l'eventuale tendenza a diminuire la pressione interna a seguito del riscaldamento ($\gamma < 0$) deve essere essere compensata da un aumento di pressione ottenuto mediante riduzione di volume.

La dipendenza della funzione di Grüneisen dalla temperatura descrive le peculiarità dei diversi sistemi. In particolare, poiché entrambe χ_T e C_v sono per definizione non negative, l'eventuale segno negativo del coefficiente di espansione β va ricondotto al segno negativo della funzione di Grüneisen.

Nota: Non si confonda la funzione di Grüneisen γ introdotta qui sopra con il rapporto $\gamma = C_p/C_v$ delle capacità termiche dei gas ideali.

Esempio 1: Nel caso del gas ideale monoatomico, partendo dalle equazioni di stato termica $pV = nRT$ e calorica $U = 3nRT/2$, si trova che la funzione di Grüneisen è costante e vale $\gamma = 2/3$. È facile verificare la validità della (9.45) inserendo i valori noti di β, χ_T e C_v.

Esempio 2: Un esempio delle diverse funzioni che compaiono nella (9.45) è dato in Fig. 9.8 per il caso del cristallo NaCl. La funzione di Grüneisen è sempre positiva, assume valori dell'ordine dell'unità e le sue variazioni sono evidenti nella zona di basse temperature.

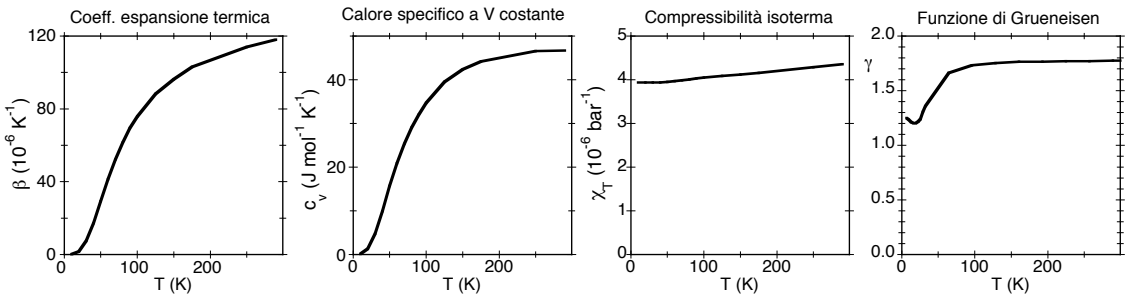

Figura 9.8: Espansione termica di NaCl. Da sinistra verso destra: coefficiente di espansione termica di volume β, caloire specifico molare a volume costante c_v, compressibilità isoterma χ_T e funzione di Grüneisen γ. Le quattro funzioni sono collegate dalla (9.45); il volume molare v varia molto poco, da 0.0264 litri/mol a 10 K a 0.027 litri/mol a 290 K.

9.5 Funzioni risposta e funzione di Gibbs

Abbiamo detto più volte che la conoscenza di uno dei potenziali termodinamici U, H, F, G in funzione delle sue coordinate indipendenti corrisponde alla conoscenza di tutte le proprietà termodinamiche di un sistema. Ora che abbiamo introdotto le funzioni risposta, è possibile dare un esempio di come si possa conoscere un potenziale termodinamico in funzione delle sue coordinate.

Allo scopo, fissiamo l'attenzione su un sistema chiuso ad un solo componente, per cui $dn = 0$. Le variabili indipendenti più facilmente controllabili sperimentalmente sono pressione p e temperatura T; considereremo pertanto come potenziale termodinamico la funzione di Gibbs G. Lo stato del sistema è rappresentato da un punto nel piano (T, p) (Fig. 9.9). Ad ogni punto del piano (T, p) corrisponde un valore della funzione di Gibbs G, a meno di una costante additiva. Poiché G è una funzione di stato, la sua variazione ΔG tra due punti qualsiasi del piano (T, p) non dipende dalla trasformazione che collega i due punti.

Il problema che ci poniamo è il seguente: una volta fissato un valore di riferimento arbitrario per la funzione G in un punto (T_0, p_0) scelto come riferimento, come possiamo determinare il valore di G in qualsiasi altro punto (T, p)?
Il problema può essere risolto mediante la misurazione sperimentale di alcune delle funzioni risposta. Le funzioni risposta che dipendono dalle variabili indipendenti p e T, cioè C_p, β e χ_T, sono misurabili con relativa facilità. Come abbiamo visto, le tre funzioni risposta sono collegate alle derivate seconde della funzione di Gibbs:

$$C_p = -T \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right)_p , \qquad \beta = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T \, \partial p} \right) , \qquad \chi_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial^2 G}{\partial p^2} \right)_T . \tag{9.46}$$

Poiché stiamo considerando un sistema ad un solo componente, è utile riferirsi alle grandezze molari $c_p = C_p/n, g = G/n, v = V/n$, e riscrivere le (9.46):

$$c_p = -T \left(\frac{\partial^2 g}{\partial T^2} \right)_p , \qquad \beta = \frac{1}{v} \left(\frac{\partial^2 g}{\partial T \, \partial p} \right) , \qquad \chi_T = -\frac{1}{v} \left(\frac{\partial^2 g}{\partial p^2} \right)_T . \tag{9.47}$$

Una volta fissato arbitrariamente il valore della funzione di Gibbs per un determinato stato di riferimento "0", $g_0 = g(T_0, p_0)$, la funzione di Gibbs molare può essere calcolata in qualunque altro stato "1" mediante integrale lungo qualsiasi percorso reversibile (Fig. 9.9, a sinistra):

$$g(T_1, p_1) \;=\; g\,(T_0, p_0) + \int_0^1 dg \,. \tag{9.48}$$

È conveniente scegliere un cammino d'integrazione comodo. Ad esempio (Fig. 9.9, a destra) consideriamo la successione di

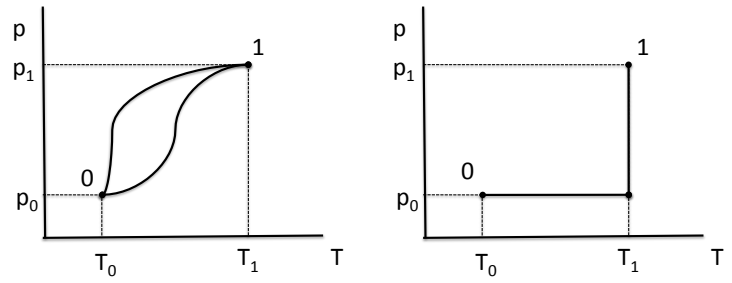

Figura 9.9: A illustrazione del calcolo della variazione della funzione di Gibbs tra uno stato di riferimento 0 ed un generico stato 1. A sinistra: la variazione della funzione di stato G è indipendente dalla trasformazione (reversibile). A destra, un possibile cammino di integrazione.

- una trasformazione isobara a pressione p_0 da (T_0, p_0) a (T_1, p_0);
- una trasformazione isoterma a temperatura T_1 da (T_1, p_0) a (T_1, p_1).

Inserendo il differenziale della funzione di Gibbs molare, $dg = -s\,dT + v\,dp$, la (9.48) diventa

$$g(T_1, p_1) \;=\; g\,(T_0, p_0) - \int_{T_0}^{T_1} s(T, p_0)\,dT + \int_{p_0}^{p_1} v(T_1, p)\,dp\,. \tag{9.49}$$

Il primo integrale della (9.49), a pressione p_0 costante, richiede la conoscenza dell'entropia molare s, che a sua volta può essere calcolata a partire dalla conoscenza del calore specifico molare a pressione costante:

$$s(T, p_0) \;=\; s\,(T_0, p_0) + \int_{T_0}^{T} \frac{c_p(T')}{T'}\,dT'\,. \tag{9.50}$$

Il valore $s_0 = s(T_0, p_0)$ nella (9.50) può essere fissato arbitrariamente; in taluni casi può essere determinato con l'aiuto del Terzo Principio ($S \to 0$ per $T \to 0$).

In definitiva, la funzione di Gibbs molare g può venire calcolata a partire dalla conoscenza del calore specifico c_p e della dipendenza del volume dalla pressione, a meno di una costante additiva $g_0 = g(T_0, p_0)$ e talora della costante dell'entropia $s_0 = s(T_0, p_0)$.

La funzione di Gibbs molare corrisponde al potenziale chimico, $g = \mu$. Vedremo più avanti, al § 11.2, come calcolare esplicitamente il potenziale chimico dei gas ideali.

9.6 Stabilità dell'equilibrio termodinamico

Al § 6.2 abbiamo visto che la condizione di equilibrio termodinamico per un sistema isolato è che l'entropia S sia massima rispetto a tutti i possibili processi virtuali che possono avere inizio dallo stato di equilibrio: $\Delta S < 0$.

Nel seguito abbiamo esteso la descrizione termodinamica ai sistemi non isolati, introducendo la rappresentazione dell'energia (§ 6.3) ed i potenziali termodinamici nella rappresentazione dell'energia (Cap. 8). Abbiamo visto che per ogni diversa scelta delle coordinate termodinamiche indipendenti la condizione di equilibrio termodinamico è ricondotta ad una condizione di minimo del potenziale termodinamico corrispondente.

Vogliamo ora approfondire il problema della stabilità dell'equilibrio termodinamico, e vedere come la condizione di stabilità per sistemi isolati implichi la presenza di vincoli ai valori di alcune funzioni risposta.

9.6.1 Considerazioni generali

In meccanica, come abbiamo già visto al § 1.3, l'equilibrio può essere stabile, metastabile, instabile o indifferente. La condizione di stabilità è legata alla forma della superficie dell'energia potenziale in funzione delle coordinate generalizzate.

In meccanica la condizione di equilibrio instabile è concepibile in assenza di qualsiasi sollecitazione esterna.

In termodinamica lo stato di equilibrio è necessariamente stabile. Un sistema termodinamico è costituito da un numero estremamente elevato di componenti elementari, e non è pertanto possibile evitare fluttuazioni rispetto alla situazione di equilibrio statistico a livello microscopico.
In un sistema isolato, ad esempio, le fluttuazioni corrispondono a trasferimenti di U, V, n tra diverse parti del sistema, e sono descritte a livello macroscopico come processi virtuali. Se uno stato di equilibrio non fosse stabile, sarebbero possibili fluttuazioni che conducono ad un aumento di entropia, $\Delta S > 0$; ma a quel punto il sistema si risistemerebbe nel nuovo stato ad entropia maggiore.
La tendenza di un sistema termodinamico in equilibrio a riassorbire le inevitabili fluttuazioni è una conseguenza del Postulato II introdotto al § 5.3; essa viene talora citata come "Principio di Le Chatelier".

Si noti comunque che in particolari situazioni si possono realizzare e mantenere anche per tempi relativamente lunghi stati di equilibrio metastabile (cioè caratterizzati da un massimo relativo di S) o addirittura stati di non equilibrio. Tali stati si realizzano quando la barriera di energia da superare per raggiungere lo stato di equilibrio stabile è alta rispetto all'entità delle fluttuazioni possibili. A sua volta, l'entità delle fluttuazioni dipende da fattori cinetici a livello microscopico.

9.6.2 Condizioni di stabilità

Consideriamo un sistema chiuso ed isolato con un solo componente. Le coordinate termodinamiche indipendenti sono U, V, n. La funzione termodinamica è l'entropia $S(U, V, n)$.
Come dimostreremo più sotto, la condizione di stabilità dell'equilibrio impone i seguenti vincoli alle funzioni risposta.

Stabilità termica

La stabilità dell'equilibrio termodinamico richiede che il calore specifico a volume costante sia positivo:

$$\boxed{c_v > 0} \tag{9.51}$$

Come abbiamo visto al § 9.4, equazione (9.26), il calore specifico a pressione costante non è mai inferiore al calore specifico a volume costante. Pertanto anche $c_p > 0$.

Cerchiamo di capire il significato fisico della (9.51) in relazione alla stabilità dell'equilibrio. All'equilibrio, la temperatura è omogenea in tutto il sistema. Consideriamo un processo virtuale consistente nel trasferimento di energia sotto forma di calore dal sotto-sistema 1 al sotto-sistema 2. La (9.51) implica che il sotto-sistema 2 che riceve energia aumenta la sua temperatura, mentre il sotto-sistema 1 che cede energia riduce la sua temperatura; la fluttuazione crea pertanto uno squilibrio di temperatura che induce un flusso di energia dal sotto-sistema 2 al sotto-sistema 1 e che riporta il sistema all'equilibrio. Le fluttuazioni di energia sono perciò riassorbite spontaneamente dal sistema.

Nota: Nei cristalli, per $T \to 0$ il calore specifico $c_v \to 0$. In realtà la temperatura $T = 0$ è irraggiungibile (Terzo Principio della Termodinamica), per cui la disuguaglianza $c_v > 0$ è sempre verificata. Si noti che quando c_v diminuisce, i gradienti di temperatura generati da una data fluttuazione di energia crescono.

Stabilità meccanica

La stabilità dell'equilibrio termodinamico richiede che la compressibilità isoterma non sia negativa:

$$\boxed{\chi_T > 0} \tag{9.52}$$

Come abbiamo visto al § 9.4, equazione (9.35), il rapporto tra compressibilità adiabatica e compressibiltà isoterma è sempre positivo, per cui anche $\chi_S > 0$.

Cerchiamo di capire il significato fisico della (9.52) in relazione alla stabilità dell'equilibrio. Per fissare le idee, consideriamo un gas racchiuso in un cilindro chiuso, e diviso in due parti uguali da un pistone scorrevole. All'equilibrio, la pressione è omogenea in tutto il sistema. Consideriamo un processo virtuale consistente nel trasferimento di volume dal sotto-sistema 1 al sotto-sistema 2, ad esempio per spostamento del pistone. La (9.52) implica che il sotto-sistema 2 che aumenta il volume diminuisce la pressione, mentre il sotto-sistema 1 che diminuisce il volume aumenta la pressione (si riveda la definizione (9.14) della compressibilità); la fluttuazione crea pertanto uno squilibrio di pressione che induce un flusso di volume dal sotto-sistema 2 al sotto-sistema 1 e che riporta il sistema all'equilibrio. Le fluttuazioni di volume sono perciò riassorbite spontaneamente dal sistema.

Stabilità chimica

Infine la stabilità dell'equilibrio termodinamico richiede che

$$\boxed{\left(\frac{\partial \mu}{\partial n}\right)_{pT} > 0} \tag{9.53}$$

Cerchiamo di capire il significato fisico della (9.53) in relazione alla stabilità dell'equilibrio. Per fissare le idee, consideriamo un gas racchiuso in un cilindro chiuso. All'equilibrio, il potenziale chimico μ è omogeneo in tutto il sistema. Consideriamo un processo virtuale consistente nel trasferimento di materia dal sotto-sistema 1 al sotto-sistema 2. La (9.53) implica che il sotto-sistema 2 che aumenta la densità aumenta anche il suo potenziale chimico, mentre il sotto-sistema 1 che diminuisce la densità diminuisce anche il potenziale chimico; la fluttuazione crea pertanto uno squilibrio di potenziale chimico che induce un flusso di materia dal sotto-sistema 2 al sotto-sistema 1 e che riporta il sistema all'equilibrio. Le fluttuazioni di densità sono perciò riassorbite spontaneamente dal sistema.

9.6.3 Dimostrazione

Accenniamo al metodo di dimostrazione delle tre relazioni (9.51)-(9.53), senza entrare nei dettagli matematici.
Fissiamo sempre l'attenzione su un sistema chiuso ed isolato con un solo componente, descritto quindi dalle tre variabili estensive U, V, n, che indicheremo genericamente con il simbolo X_i. Per studiare l'effetto di una fluttuazione rispetto allo stato di equilibrio, dividiamo il sistema in due sotto-sistemi uguali, individuati dai valori dell'indice $\alpha = 1, 2$.
Consideriamo ora un processo virtuale consistente nello scambio di energia U, volume V e materia n tra i due sotto-sistemi.
La variazione differenziale di entropia di ciascuno dei due sottosistemi è data dalla consueta relazione

$$\begin{aligned} dS^{(\alpha)} &= \left(\frac{\partial S^{(\alpha)}}{\partial U^{(\alpha)}}\right)_{V,n} dU^{(\alpha)} + \left(\frac{\partial S^{(\alpha)}}{\partial V^{(\alpha)}}\right)_{U,n} dV^{(\alpha)} + \left(\frac{\partial S^{(\alpha)}}{\partial n^{(\alpha)}}\right)_{V,U} dn^{(\alpha)} \\ &= \sum_i \left(\frac{\partial S^{(\alpha)}}{\partial X_i^{(\alpha)}}\right) dX_i^{(\alpha)} \ . \end{aligned} \tag{9.54}$$

Consideriamo ora la variazione di entropia di ciascuno dei due sottosistemi per una fluttuazione finita rispetto al valore di equilibrio. Tale variazione può essere sviluppata in serie di potenze rispetto alle variazioni delle variabili estensive ΔX_i. Consideriamo solo i primi due ordini dello sviluppo. Per ognuno dei due sottosistemi ($\alpha = 1, 2$) si ha

$$\begin{aligned} \Delta S^{(\alpha)} &= S^{(\alpha)} - S_0^{(\alpha)} \\ &= \sum_i \left(\frac{\partial S^{(\alpha)}}{\partial X_i^{(\alpha)}}\right)_0 \Delta X_i^{(\alpha)} + \frac{1}{2} \sum_{ij} \left(\frac{\partial^2 S^{(\alpha)}}{\partial X_i^{(\alpha)} \partial X_j^{(\alpha)}}\right)_0 \Delta X_i^{(\alpha)} \Delta X_j^{(\alpha)} \, , \end{aligned} \tag{9.55}$$

dove l'indice 0 indica la situazione di equilibrio.
La variazione totale di entropia del sistema, per la condizione di stabilità dell'equilibrio, deve soddisfare l'equazione

$$\Delta S_{\text{tot}} \;=\; \Delta S^{(1)} \;+\; \Delta S^{(2)} \;<\; 0\,. \tag{9.56}$$

Il contributo a ΔS delle sommatorie semplici delle (9.54) è nullo,

$$\sum_i \left(\frac{\partial S^{(1)}}{\partial X_i^{(1)}}\right)_0 \Delta X_i^{(1)} \;+\; \sum_i \left(\frac{\partial S^{(2)}}{\partial X_i^{(2)}}\right)_0 \Delta X_i^{(2)} \;=0\,, \tag{9.57}$$

perchè $\Delta X_i^{(2)} = -\Delta X_i^{(1)}$ e le derivate parziali della (9.57), che corrispondono alle variabili intensive, sono uguali all'equilibrio.
La variazione di entropia del sistema a seguito della fluttuazione finita è pertanto determinata dalle sommatorie doppie delle (9.55):

$$\Delta S_{\text{tot}} \;=\; \frac{1}{2}\sum_{\alpha=1,2}\sum_{ij}\left(\frac{\partial^2 S^{(\alpha)}}{\partial X_i^{(\alpha)}\partial X_j^{(\alpha)}}\right)_0 \Delta X_i^{(\alpha)}\Delta X_j^{(\alpha)} \;\le\; 0\,. \tag{9.58}$$

La (9.58) è una forma quadratica definita nulla o negativa. Per ricavare le condizioni di stabilità dovremo fare una serie di passaggi algebrici. Il lettore non interessato ai dettagli della dimostrazione può saltare direttamente alla formula finale (9.68).
Riscriviamo la (9.58) per esteso, esplicitando le variabili (e portando gli indici α al pedice)

$$\begin{aligned}\Delta S_{\text{tot}} = \frac{1}{2}\sum_{\alpha=1,2} &\Delta U_\alpha\left[\frac{\partial}{\partial U_\alpha}\left(\frac{\partial S_\alpha}{\partial U_\alpha}\right)\Delta U_\alpha + \frac{\partial}{\partial V_\alpha}\left(\frac{\partial S_\alpha}{\partial U_\alpha}\right)\Delta V_\alpha + \frac{\partial}{\partial n_\alpha}\left(\frac{\partial S_\alpha}{\partial U_\alpha}\right)\Delta n_\alpha\right]\\ &+\Delta V_\alpha\left[\frac{\partial}{\partial U_\alpha}\left(\frac{\partial S_\alpha}{\partial V_\alpha}\right)\Delta U_\alpha + \frac{\partial}{\partial V_\alpha}\left(\frac{\partial S_\alpha}{\partial V_\alpha}\right)\Delta V_\alpha + \frac{\partial}{\partial n_\alpha}\left(\frac{\partial S_\alpha}{\partial V_\alpha}\right)\Delta n_\alpha\right]\\ &+\Delta n_\alpha\left[\frac{\partial}{\partial U_\alpha}\left(\frac{\partial S_\alpha}{\partial n_\alpha}\right)\Delta U_\alpha + \frac{\partial}{\partial V_\alpha}\left(\frac{\partial S_\alpha}{\partial n_\alpha}\right)\Delta V_\alpha + \frac{\partial}{\partial n_\alpha}\left(\frac{\partial S_\alpha}{\partial n_\alpha}\right)\Delta n_\alpha\right]\end{aligned} \tag{9.59}$$

Sostituendo

$$\left(\frac{\partial S_\alpha}{\partial U_\alpha}\right) = \frac{1}{T_\alpha}\,, \qquad \left(\frac{\partial S_\alpha}{\partial V_\alpha}\right) = \frac{p_\alpha}{T_\alpha}\,, \qquad \left(\frac{\partial S_\alpha}{\partial n_\alpha}\right) = -\frac{\mu_\alpha}{T_\alpha}\,, \tag{9.60}$$

la (9.59) può essere riscritta

$$\Delta S_{\text{tot}} = \frac{1}{2}\sum_{\alpha=1,2}\left\{\Delta U_\alpha \Delta\left(\frac{1}{T_\alpha}\right) \;+\; \Delta V_\alpha \Delta\left(\frac{p_\alpha}{T_\alpha}\right) \;-\; \Delta n_\alpha \Delta\left(\frac{\mu_\alpha}{T_\alpha}\right)\right\}\,. \tag{9.61}$$

Sviluppando

$$\Delta\left(\frac{1}{T_\alpha}\right) = -\frac{1}{T_\alpha^2}\,\Delta T_\alpha \tag{9.62}$$

$$\Delta\left(\frac{p_\alpha}{T_\alpha}\right) = \frac{1}{T_\alpha}\,\Delta p_\alpha - \frac{p_\alpha}{T_\alpha^2}\,\Delta T_\alpha \tag{9.63}$$

$$\Delta\left(\frac{\mu_\alpha}{T_\alpha}\right) = \frac{1}{T_\alpha}\,\Delta \mu_\alpha - \frac{\mu_\alpha}{T_\alpha^2}\,\Delta T_\alpha \tag{9.64}$$

sostituendo

$$\Delta U_\alpha \;=\; T_\alpha\,\Delta S_\alpha - p_\alpha\,\Delta V_\alpha + \mu_\alpha\,\Delta n_\alpha \tag{9.65}$$

e semplificando i termini simili si ottiene una forma più semplice della (9.61):

$$\Delta S_{\text{tot}} = \frac{1}{2T}\sum_{\alpha=1,2}\left[-\,\Delta T_\alpha\,\Delta S_\alpha + \Delta p_\alpha\,\Delta V_\alpha - \Delta\mu_\alpha\,\Delta n_\alpha\right]\,. \tag{9.66}$$

Assumiamo ora come variabili indipendenti $T_\alpha, V_\alpha, n_\alpha$, ed esprimiamo la variazione di ciascuna delle tre variabili dipendenti $\Delta S_\alpha, \Delta p_\alpha, \Delta\mu_\alpha$ come sviluppo al primo ordine delle tre variabili indipendenti.
Tenendo conto delle definizioni delle funzioni risposta e facendo uso opportuno delle relazioni di Maxwell si ottiene la nuova forma quadratica

$$\begin{aligned}\Delta S_{\text{tot}} = \frac{1}{2}\sum_{\alpha=1,2} \Delta T_\alpha \left[-\frac{C_v}{T}\,\Delta T_\alpha - \frac{\beta}{\chi_T}\,\Delta V_\alpha + \frac{\mu_\alpha}{T_\alpha}\,\Delta n_\alpha\right] \\ +\Delta V_\alpha \left[+\frac{\beta}{\chi_T}\,\Delta T_\alpha - \frac{1}{V_\alpha \chi_T}\,\Delta V_\alpha + \left(\frac{\partial p_\alpha}{\partial n_\alpha}\right)\Delta n_\alpha\right] \\ +\Delta n_\alpha \left[-\frac{\mu_\alpha}{T_\alpha}\,\Delta T_\alpha - \left(\frac{\partial \mu_\alpha}{\partial V_\alpha}\right)\Delta V_\alpha - \frac{\partial \mu}{\partial n_\alpha}\Delta n_\alpha\right]\end{aligned} \tag{9.67}$$

I termini non diagonali si semplificano.
Rimane una forma diagonale rispetto alle tre variabili T, V, n:

$$\boxed{\Delta S_{\text{tot}} \;=\; -\,\frac{1}{2T}\sum_{\alpha=1,2}\left\{\frac{C_v}{T}\left[\Delta T^{(\alpha)}\right]^2 + \frac{1}{V\chi_T}\left[\Delta V^{(\alpha)}\right]^2 + \frac{\partial \mu}{\partial n}\left[\Delta n^{(\alpha)}\right]^2\right\} \;<\; 0} \tag{9.68}$$

Poiché le fluttuazioni $\Delta T^{(\alpha)}, \Delta V^{(\alpha)}, \Delta n^{(\alpha)}$ sono indipendenti, la disuguaglianza (9.68) implica le tre condizioni (9.51), (9.52), (9.53).

Capitolo 10

Processi termodinamici

In questo capitolo applicheremo il formalismo termodinamico ad alcuni processi relativamente semplici ma di notevole rilevanza. Ci limiteremo a studiare sistemi chiusi semplici con un solo componente.
I primi due casi si riferiscono alla compressione di un sistema qualsiasi eseguita in condizioni isoterme (§ 10.1) o adiabatiche (§ 10.2) reversibili; si tratta delle due trasformazioni che compongono il ciclo di Carnot (§ 10.3). Negli altri due casi ci focalizzeremo sui gas, e considereremo gli effetti di un'espansione libera (§ 10.4) e di un'espansione di Joule-Thomson (§ 10.5).

10.1 Compressione isoterma reversibile

Consideriamo un sistema chiuso ad un componente, mantenuto a temperatura costante. Sottoponiamo il sistema ad una compressione reversibile, aumentando la pressione p esercitata dall'esterno (che in condizioni di reversibilità corrisponde alla pressione del sistema). Vogliamo studiare il bilancio energetico; in particolare vogliamo capire se il sistema, a seguito della compressione, assorbe o cede calore.
Partiamo dall'espressione generale

$$dU \;=\; đQ + đW \;=\; T\,dS - p\,dV\,. \tag{10.1}$$

Stiamo studiando l'effetto della pressione su un sistema mantenuto a temperatura costante. È conveniente quindi scegliere come coordinate indipendenti la pressione p e la temperatura T, per cui S e V sono funzioni di p e T.
Differenziando $S(T,p)$ e $V(T,p)$ e tenendo conto che $dT = 0$ per ipotesi, la (10.1) si può riscrivere, facendo uso anche della relazione di Maxwell (7.45):

$$dU \;=\; T\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T dp - p\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T dp = \; -T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dp - p\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T dp\,. \tag{10.2}$$

Nota: Può essere utile mettere ancora in luce il significato fisico della relazione di Maxwell (7.45):

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = -\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T\,. \tag{10.3}$$

> Il segno dell'espansione termica di un sistema è legato al rapporto tra variazione di entropia e variazione di pressione in condizioni isoterme. Un sistema ha espansione termica positiva se la sua entropia si siduce a seguito di una compressione isoterma, e viceversa.

Evidenziamo ora nell'espressione (10.2) le funzioni risposta β e χ_T:

$$dU \;=\; -TV\beta\,dp \;+\; pV\chi_T\,dp\,. \tag{10.4}$$

L'analisi della (10.4) mette in evidenza immediatamente le conseguenze di un aumento isotermo di pressione ($dp > 0$) sul bilancio energetico di un sistema qualsiasi.

1. Il *lavoro* fatto sul sistema è sempre positivo, perchè $\chi_T > 0$:
$$đW = pV\chi_T\, dp > 0\,. \tag{10.5}$$
2. Il segno del *calore assorbito*
$$đQ = -TV\beta\, dp \tag{10.6}$$
dipende dal segno del coefficiente di espansione termica β:
   - se $\beta > 0$, il sistema emette calore quando è compresso; infatti, secondo la (10.3) l'entropia deve diminuire quando la pressione aumenta;
   - se $\beta < 0$, il sistema assorbe calore quando è compresso; infatti, secondo la (10.3) l'entropia deve aumentare quando la pressione aumenta.

   .
3. La variazione di *energia interna*
$$dU = (-T\,\beta\, +\, p\,\chi_T)\, V\, dp \tag{10.7}$$
può essere positiva o negativa:
   - se $\beta < 0$, $dU > 0$ sempre;
   - se $\beta > 0$, il segno di dU non è a priori determinato.

Esempio 1: Gas ideale

Sostituendo nella (10.4) i valori $\beta = 1/T$ e $\chi_T = 1/p$ dati rispettivamente dalle (9.23) e (9.18), si ottiene $dU = 0$. Lavoro fatto sul sistema e calore assorbito sono uguali e contrari. D'altra parte, l'energia interna del gas ideale non varia se non varia la temperatura.
Secondo la (10.5), per l'isoterma reversibile del gas ideale $đW = V\, dp$. È facile verificare anche a partire dalla relazione $pV =$ costante che $đW = -p\, dV = V\, dp$.

Esempio 2: Acqua liquida

A pressione atmosferica, l'acqua liquida ha espansione termica negativa ($\beta < 0$) tra 0°C e 4°C, espansione positiva ($\beta > 0$) al di sopra di 4°C. Alla temperatura di 4°C l'espansione termica è nulla ($\beta = 0$). Consideriamo, per fissare le idee, le tre temperature 0, 4 e 10°C. A tutte le temperature, a seguito di una compressione positiva $dp > 0$ il secondo termine della (10.4), corrispondente al lavoro subito, è positivo.

- A $T = 0$°C, poiché $\beta < 0$, la compressione comporta assorbimento di calore, per cui globalmente $dU > 0$.
- A $T = 4$°C, poiché $\beta = 0$, non c'è scambio di calore, per cui $dU = đW > 0$.
- A $T = 10$°C, poiché $\beta > 0$, la compressione comporta cessione di calore; per determinare il segno di dU si deve valutare il fattore $(-T\,\beta\, +\, p\,\chi_T)$ nella (10.7); tenendo conto dei valori tabulati di β e χ_T per l'acqua a $T = 10$°C (Tabella 10.1) si può vedere che l'energia globalmente diminuisce, $dU < 0$.

Tabella 10.1: Coefficienti di espansione termica e compressibilità isoterme dell'acqua liquida e del cristallo NaCl per alcune temperature scelte. L'ultima colonna dà il valore di $-\beta T + \chi_T p$, calcolato alla pressione atmosferica $p = 1$ bar da inserire nella (10.7).

	T	β ($10^{-6}\,\mathrm{K}^{-1}$)	χ_T ($10^{-6}\,\mathrm{bar}^{-1}$)	$-\beta T + \chi_T p$
H_2O liquida	0°C	−67.	51.5	$+1.8 \times 10^{-2}$
	10°C	+89.	48.8	-2.5×10^{-2}
NaCl	10 K	0.17	3.94	$+2.2 \times 10^{-6}$
	100 K	75.8	4.05	-7.5×10^{-3}

Esempio 3: NaCl cristallino

Il coefficiente di espansione termica β è positivo sempre, ma varia con la temperatura molto più della compressibilità isoterma χ_T (Tabella 10.1). Consideriamo ancora l'effetto di una compressione reversibile isoterma, $dp > 0$. A basse temperature (ad esempio 10 K) il termine meccanico, sempre positivo, prevale, e l'energia U aumenta quando aumenta la pressione. Ad alte temperature (ad esempio 100 K) prevale il termine entropico, e $dU < 0$ quando $dp > 0$.

10.2 Compressione adiabatica reversibile

In una compressione adiabatica reversibile non c'è scambio di calore tra il sistema e il suo ambiente, $đQ = 0$. Il bilancio energetico è semplice, la variazione di energia interna è interamente dovuta al lavoro, $dU = đW$. È comunque interessante vedere come varia la temperatura al variare della pressione. Allo scopo, partiamo ancora dalla funzione $S(T, p)$, ed esprimiamo la condizione di adiabaticità reversibile:

$$đQ \;=\; T\,dS \;=\; T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p dT + T\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T dp \;=\; 0\,. \tag{10.8}$$

Dall'ultimo membro della (10.8) è facile ricavare la relazione che lega la temperatura alla pressione per una trasformazione adiabatica reversibile:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S \;=\; -\frac{\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T}{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p} \;=\; -\frac{T}{C_p}\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T \;=\; +\frac{T}{C_p}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \;=\; \frac{Tv\beta}{c_p}\,. \tag{10.9}$$

Nel penultimo passaggio si è fatto ancora uso della relazione di Maxwell (7.45); nell'ultimo passaggio si sono introdotti il volume molare e il calore specifico molare.
La (10.9) mostra che il segno della variazione di temperatura indotta dalla variazione adiabatica reversibile di pressione dipende dal segno del coefficiente di espansione termica β.

- Se $\beta > 0$, la compressione induce riscaldamento, l'espansione induce raffreddamento.
- Se $\beta < 0$, la compressione induce raffreddamento, l'espansione induce riscaldamento.

Esempio 1: Gas ideale

Il coefficiente di espansione nella (10.9) è $\beta = 1/T$: la compressione adiabatica induce sempre un aumento di temperatura. La variazione di temperatura è però differente a seconda del numero di atomi per molecola.
Per i gas mono-atomici

$$c_p = \frac{5}{2}R \qquad \text{per cui} \qquad \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S \;=\; \frac{2v}{5R}\,. \tag{10.10}$$

Per i gas bi-atomici

$$c_p = \frac{7}{2}R \qquad \text{per cui} \qquad \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S \;=\; \frac{2v}{7R}\,. \tag{10.11}$$

Per una data variazione di pressione dp, la variazione di temperatura è maggiore per i gas mono-atomici che per i gas bi-atomici.

Consideriamo ora le variazioni di energia interna. Per una trasformazione adiabatica reversibile del gas ideale, $pV^\gamma =$ costante, dove $\gamma = c_p/c_v$. La variazione di energia interna è

$$dU \;=\; đW \;=\; -p\,dV \;=\; \frac{1}{\gamma}\,V\,dp\,. \tag{10.12}$$

Poiché $\gamma = 1.66$ per i gas mono-atomici e $\gamma = 1.4$ per i gas bi-atomici, la (10.12) mostra che, per una data variazione di pressione dp, la variazione di energia interna è minore per un gas mono-atomici che per i gas bi-atomici.

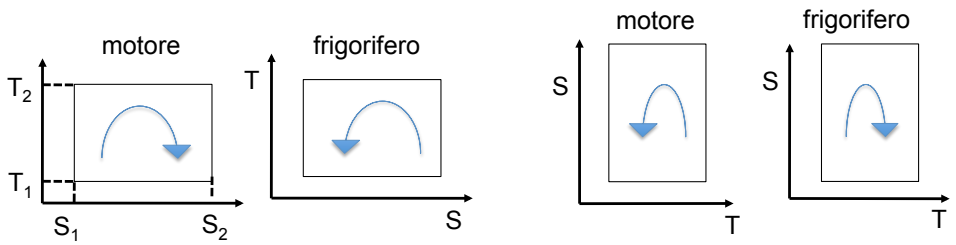

Figura 10.1: Cicli di Carnot motore e frigorifero nel piano (S, T) (a sinistra) e nel piano (T, S) (a destra).

Allo stesso risultato si arriva utilizzando la (10.9):

$$dU \;=\; C_v\, dT \;=\; C_v \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S dp \;=\; C_v \frac{TV\beta}{C_p}\,. \tag{10.13}$$

Esempio 2: Acqua liquida

Come abbiamo visto, $\beta < 0$ al di sotto di 4°C e e $\beta > 0$ al di sopra di 4°C. Pertanto:

- per $T < 4$°C, la compressione induce raffreddamento, l'espansione induce riscaldamento,
- per $T > 4$°C, la compressione induce riscaldamento, l'espansione induce raffreddamento.

Esempio 3: NaCl cristallino

Il coefficiente di espansione termica β è positivo sempre, pertanto la compressione adiabatica reversibile induce sempre un aumento di temperatura.

10.3 Ciclo di Carnot

Un ciclo di Carnot è costituito da due trasformazioni adabatiche reversibili e due trasformazioni isoterme reversibili. In una trasformazione ciclica l'energia interna non varia, $\Delta U = 0$; pertanto per un ciclo completo $Q = -W$.
Nel piano (S, T) il ciclo di Carnot è sempre rappresentato da un rettangolo, indipendentemente dal tipo di sostanza che costituisce il sistema. L'area del rettangolo rappresenta il calore netto scambiato dal ciclo con i due serbatoi.

10.3.1 Ciclo di Carnot nel piano (S, T)

In genere per il piano (S, T) si sceglie la coordinata estensiva S come ascissa e la coordinata intensiva T come ordinata (Fig 10.1, a sinistra). In tal caso

- il ciclo motore è percorso in verso orario:

$$Q = T_2(S_2 - S_1) + T_1(S_1 - S_2) = (T_2 - T_1)(S_2 - S_1) > 0\,; \tag{10.14}$$

- il ciclo frigorifero è percorso in verso anti-orario

$$Q = T_2(S_1 - S_2) + T_1(S_2 - S_1) = (T_2 - T_1)(S_1 - S_2) < 0\,. \tag{10.15}$$

Se si sceglie la temperatura T come ascissa e l'entropia S come ordinata, i versi di rotazione si invertono, il ciclo motore è percorso in senso anti-orario e il ciclo frigorifero è percorso in verso orario (Fig 10.1, a destra).

10.3.2 Ciclo di Carnot nel piano (V, p)

La forma del ciclo di Carnot nel piano (V, p) dipende dal tipo di sostanza. L'area racchiusa dal ciclo rappresenta comunque il lavoro netto scambiato dal ciclo con l'ambiente.
Come abbiamo visto nelle § 10.1 e 10.2:

- per le isoterme reversibili

$$đW = pV\chi_T\, dp\,, \qquad đQ = -TV\beta\, dp\,, \tag{10.16}$$

- per le adiabatiche reversibili

$$dT = \frac{TV\beta}{C_p}\, dp\,. \tag{10.17}$$

Sia $đQ$ che dT dipendono dal segno del coefficiente di espansione termica β. Consideriamo due esempi, di due sistemi rispettivamente con β positivo e negativo. Per entrambi consideriamo un ciclo motore nel piano (S, T) e il suo corrispondente nel piano (V, p). Per fissare le idee, iniziamo a percorrere il ciclo dal punto (S_1, T_2) del grafico di Fig. 10.1 a sinistra.

Esempio 1: Gas ideale, $\beta > 0$

Poiché $\beta > 0$, il segno di $đQ$ è opposto al segno di dp.

1–2 Isoterma reversibile ad alta T: $(S_1, T_2) \to (S_2, T_2)$
$đQ = T\, dS > 0 \Rightarrow dp < 0, đW < 0$; il motore assorbe calore e fa lavoro
2–3 Adiabatica reversibile ad alta S
$đQ = 0\,, dT < 0 \Rightarrow dp < 0, đW < 0$; il motore fa lavoro
3–4 Isoterma reversibile a bassa T
$đQ = T\, dS < 0 \Rightarrow dp > 0, đW > 0$; il motore cede calore e subisce lavoro
4-1 Adiabatica reversibile a bassa S
$đQ = 0\,, dT > 0 \Rightarrow dp > 0, đW > 0$; il motore subisce lavoro

Il ciclo motore è percorso in verso orario nel piano (V, p) come nel piano (S, T). Nel piano (V, p) ll'isoterma ad alta temperatura si trova più in alto di quella a bassa temperatura.

Esempio 2: Acqua liquida tra 0 e 4 °C, $\beta < 0$

Poiché $\beta < 0$, il segno di $đQ$ è uguale al segno di dp.

1–2 Isoterma reversibile ad alta T
$đQ = T\, dS > 0 \Rightarrow dp > 0, đW > 0$; il motore assorbe calore ad alta T e subisce lavoro
2–3 Adiabatica reversibile ad alta S
$đQ = 0\,, dT < 0 \Rightarrow dp > 0, đW > 0$; il motore subisce lavoro
3–4 Isoterma reversibile a bassa T
$đQ = T\, dS < 0 \Rightarrow dp > 0, đW < 0$; il motore cede calore a bassa T e fa lavoro
4-1 Adiabatica reversibile a bassa S
$đQ = 0\,, dT > 0 \Rightarrow dp < 0, đW < 0$; il motore fa lavoro

Il ciclo motore è ancora percorso in verso orario nel piano (V, p) come nel piano (S, T). Il lavoro netto è ancora in uscita dal motore. Nel piano (V, p) l'isoterma ad alta temperatura si trova però più in basso di quella a bassa temperatura.

10.4 Effetto Joule: espansione libera adiabatica di un gas

L'espansione libera adiabatica di un gas, ideale o reale, è un processo irreversibile. È possibile descrivere in termini di coordinate termodinamiche gli stati di equilibrio iniziale e finale, ma non

gli stati intermedi del processo. È conveniente descrivere gli stati iniziale e finale mediante i valori di temperatura e volume, rispettivamente (T_i, V_i) e (T_f, V_f). Anche l'energia interna U può essere definita solo negli stati iniziale e finale. Poichè l'espansione è libera e adiabatica, $W = 0$ e $Q = 0$. Pertanto $\Delta U = U_f - U_i = 0$: l'energia interna non subisce variazioni.
Siamo interessati a vedere se l'espansione libera adiabatica di un gas produce una variazione di temperatura, ed eventualmente come la variazione di temperatura dipende dall'entità dell'espansione.

Il problema fu studiato sperimentalmente da Joule nella prima metà dell'800, fissando uno stato iniziale (T_i, V_i) e misurando la temperatura finale T_f in funzione del volume dello stato finale V_f. Le coppie di valori (T_f, V_f) si possono rappresentare nel piano (T, V). L'andamento dei punti discreti (T_f, V_f) (Fig. 10.2, a sinistra) può essere approssimato con una linea continua $T(V)$, che rappresenta un percorso reversibile. Dalla funzione $T(V)$ si può ricavare il *coefficiente di Joule*

$$\eta \;=\; \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_U . \tag{10.18}$$

dove v è il volume molare.
Possiamo ora trovare la dipendenza del coefficiente di Joule η dalle funzioni risposta mediante la seguente procedura. Partiamo dall'espressione della variazione reversibile di energia in funzione delle variazioni di temperatura e volume:

$$dU \;=\; T\,dS - p\,dV \;=\; C_v\,dT + \left[T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - p\right] dV . \tag{10.19}$$

Usando la relazione di Maxwell (7.44) e l'identità (7.51), sostituiamo

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \;=\; \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \;=\; -\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p , \tag{10.20}$$

e quindi, ricordando le definizioni delle funzioni risposta, otteniamo

$$dU \;=\; C_v\,dT + \left[T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p\right] dV \;=\; C_v\,dT + \left[T\frac{\beta}{\chi_T} - p\right] dV . \tag{10.21}$$

Torniamo ora a considerare la linea continua che unisce i punti sperimentali (T_f, V_f) dell'espansione libera (Fig. 10.2, a sinistra). Imponendo $dU = 0$ nella (10.21) e considerando le grandezze molari si ottiene il coefficiente di Joule in due espressioni equivalenti:

$$\eta \;=\; \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_U \;=\; -\frac{1}{c_v}\left[T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v - p\right] \tag{10.22}$$

$$\;=\; -\frac{1}{c_v}\left[T\frac{\beta}{\chi_T} - p\right] . \tag{10.23}$$

Esempio 1: Gas ideale. È facile verificare, facendo uso della (10.22) o della (10.23), che per il gas ideale il coefficiente di Joule è nullo, $\eta = 0$. Nell'espansione libera adiabatica del gas ideale non c'è variazione di temperatura.

Esempio 2: Gas reale di Van der Waals. I gas reali sono descritti con buona approssimazione dall'equazione di stato di Van der Waals; per una mole

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) \;=\; RT , \tag{10.24}$$

dove n è il numero di moli e a, b sono due costanti i cui valori dipendono dal tipo di gas:

- il parametro $b > 0$, detto covolume, tiene conto del volume finito delle molecole (nel gas ideale le molecole sono invece puntiformi), per cui il volume realmente a disposizione del gas reale è minore del volume V del recipiente;

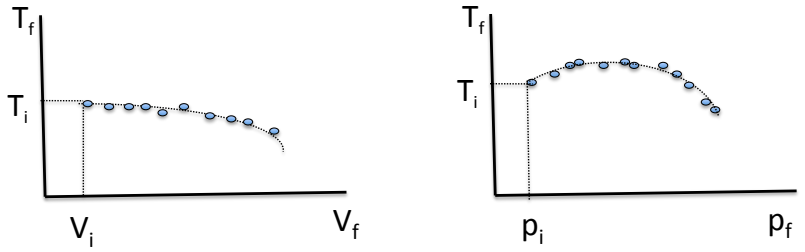

Figura 10.2: A sinistra: espansione libera adiabatica di un gas reale, grafico a punti di T_f in funzione di V_f; la linea tratteggiata che approssima i punti ha pendenza negativa. A destra: espansione Joule-Thomson di un gas reale, grafico a punti di T_f in funzione di P_f; la curva tratteggiata che approssima i punti ha la concavità rivolta verso il basso, e può presentare un punto di massimo, corrispondente alla temperatura di inversione $T_{\rm inv}$.

- il parametro $a > 0$ tiene conto delle forze di interazione tra le molecole, mediamente attrattive, che riducono la pressione p misurata sulle pareti del recipiente rispetto a quella all'interno del gas.

Dalla (10.24) si ricavano la pressione p e la sua derivata prima

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2}\,, \qquad \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{R}{v-b} \tag{10.25}$$

che inserite nella (10.22) danno

$$\eta = \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_U = -\frac{1}{c_v}\,\frac{a}{v^2} < 0\,. \tag{10.26}$$

L'espansione libera adiabatica di un gas di Van der Waals provoca sempre un raffreddamento. Si ha quindi $\Delta U = 0, \Delta T < 0, \Delta S > 0$.
Integrando la (10.26) si ottiene la variazione di temperatura in funzione della variazione del volume molare:

$$T_f - T_i = -\frac{a}{c_v}\left(\frac{1}{v_i} - \frac{1}{v_f}\right)\,. \tag{10.27}$$

Esempio 3: Consideriamo il caso concreto di una mole di azoto N_2, inizialmente alla temperatura $T_i = 300\,\mathrm{K}$ e alla pressione atomsferica $p_i = 10^5\,\mathrm{Pa} = 1\,\mathrm{bar}$. Dalle tabelle si ricavano i valori dei parametri di Van der Waals: $a = 0.14\,\mathrm{Pa\,m^6\,mol^{-2}}$, $b = 3.4 \times 10^{-5}\,\mathrm{m^3\,mol^{-1}}$. Il valore di b è trascurabile rispetto al volume molare del gas ideale; a $T_i = 300\,\mathrm{K}$, il volume iniziale è $v_i = 25 \times 10^{-3}\,\mathrm{m^3\,mol^{-1}}$.
Supponiamo che l'espansione libera raddoppi il volume molare al valore $v_f = 2v_i$. Dalla (10.27) si vede che la variazione di temperatura è $\Delta T = -0.13\,\mathrm{K}$.

Esempio 4: Per confronto, consideriamo ancora l'espansione dell'esempio precedente, facendola avvenire però in modo adiabatico *reversibile*. Nell'approssimazione del gas ideale, la riduzione di temperatura è ora $\Delta T = -72\,\mathrm{K}$.

Come si può vedere confrontando gli ultimi due esempi, l'espansione libera non è un modo efficiente per ridurre la temperatura di un gas.

10.5 Effetto Joule-Thomson

Come abbiamo visto nell'ultimo esempio, il raffreddamento prodotto dall'espansione libera adiabatica di un gas reale è troppo debole per avere applicazioni pratiche. Riduzioni di temperatura significative si possono ottenere forzando il gas a passare attraverso un foro sottile o una parete di materiale poroso.

Figura 10.3: Rappresentazione schematica dell'effetto Joule-Thomson. A sinistra lo stato di equilibrio iniziale, con tutto il gas a sinistra del setto poroso. A destra lo stato di equilibrio finale, con tutto il gas a destra del setto poroso. Gli stati intermedi non sono stati di equilibrio; la trasformazione non è reversibile.

Descrizione del processo

Un gas, contenuto in un recipiente adiabatico, viene forzato a passare attraverso un setto poroso o un foro sottile, mantenendo due pressioni costanti p_i e p_f ai due lati del setto poroso, con $p_i > p_f$ (Fig. 10.3).
Gli stati iniziale (T_i, p_i) e finale (T_f, p_f) sono stati di equilibrio: tutto il gas si trova da un lato oppure dall'altro del setto poroso; nei due stati iniziale e finale i volumi sono diversi, V_i e V_f. Il processo è però irreversibile: non è possibile infatti ripristinare lo stato iniziale senza modificare il valore delle due pressioni. Pertanto gli stati intermedi non sono di equilibrio e non possono venire descritti in termini di coordinate termodinamiche.
Il processo è adiabatico, per cui non c'è scambio di calore con l'esterno, $Q = 0$. Sul gas viene però svolto del lavoro, e $\Delta U = W$. Poichè l'energia è funzione di stato, possiamo calcolare la variazione ΔU considerando un qualsiasi processo reversibile che colleghi lo stato iniziale allo stato finale:

$$\Delta U = U_f - U_i = W = -\int_{V_i}^{0} p_i \, dV - \int_{0}^{V_f} p_f \, dV = p_i V_i - p_f V_f \,. \tag{10.28}$$

Dalla (10.28) si ricava immediatamente

$$U_i + p_i V_i = U_f + p_f V_f \,, \qquad \text{cioè} \qquad \boxed{H_i = H_f} \,. \tag{10.29}$$

Nell'espansione di Joule-Thomson l'entalpia H_f dello stato di equilibrio finale è uguale all'entalpia H_i dello stato di equilibrio iniziale. Non è possibile attribuire un valore all'entalpia negli stati intermedi di non equilibrio (quindi non si può dire che "l'entalpia si conserva" durante il processo).

Il coefficiente di Joule-Thomson

Siamo interessati a vedere se il processo sopra descritto produce una variazione di temperatura, ed eventualmente come la variazione di temperatura dipende dall'entità dell'espansione. Questo problema fu studiato sperimentalmente da Joule, in collaborazione con Thomson (lord Kelvin) a metà dell'800.
L'esperimento consiste nel fissare uno stato iniziale (p_i, T_i) e misurare la temperatura T_f per vari valori della pressione finale p_f. Il risultato dell'esperimento può venire rappresentato in un grafico con la pressione p in ascissa e la temperatura T in ordinata. Il grafico è costituito da una serie di punti, corrispondenti alla coppia iniziale (p_i, T_i) e a tutte le coppie (p_f, T_f) misurate per gli stati di equilibrio finale (Fig. 10.2, a destra). Tutti i punti sono caratterizzati dallo stesso valore di entalpia $H = U_i + p_i V_i$. Interpolando i punti sperimentali si può determinare una curva iso-entalpica $T(p)$ (una delle curve sottili nella Fig. 10.4).
Dal grafico $T(p)$ ad entalpia costante si può ricavare il *coefficiente di Joule-Thomson*

$$\mu_j = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H \,. \tag{10.30}$$

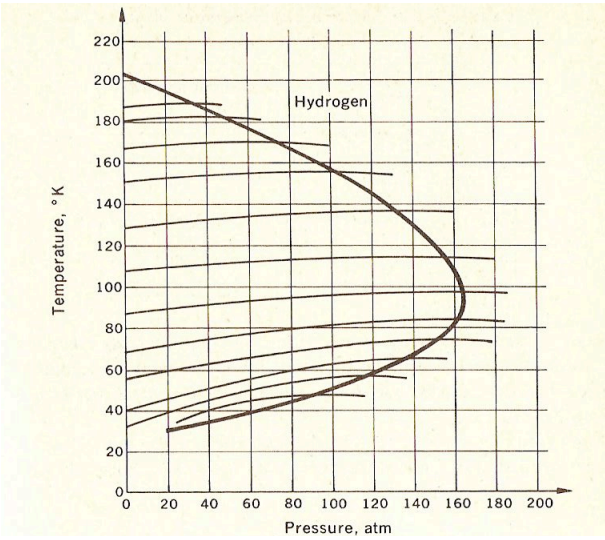

Figura 10.4: Curve iso-entalpiche per l'idrogeno (linee sottili). La linea spessa unisce i punti di massimo di tutte le curve iso-entalpiche. L'intersezione della linea spessa con l'asse delle ordinate ($p = 0, T = 202\,\mathrm{K}$) individua la temperatura massima di inversione.

In genere le curve iso-entalpiche hanno la concavità rivolta verso il basso. Il valore massimo della curva corrisponde ad una temperatura detta temperatura di inversione T_{inv}:

- nella regione a basse pressioni in cui $\mu_j > 0$ l'espansione provoca raffreddamento,
- nella regione ad alte pressioni in cui $\mu_j < 0$ l'espansione provoca riscaldamento.

Se si variano le condizioni iniziali (T_i, p_i) si possono ottenere diverse sequenze di punti (T, p) che stanno su diverse curve iso-entalpiche. Per ogni curva iso-entalpica si può determinare la temperatura di inversione T_{inv}. In Fig. 10.4 è riportato l'esempio dell'idrogeno.
Per ogni valore di entalpia H, un'espansione di Joule-Thomson che avviene nella regione con $\mu_j > 0$ dà origine ad una riduzione di temperatura, e può essere utilizzata per raffreddare il gas.
La temperatura di inversione che corrisponde alla pressione $p = 0$ è la temperatura massima di inversione $T_{\mathrm{max,inv}}$. Per temperature superiori alla temperatura massima di inversione il coefficiente di Joule-Thomson è sempre negativo, $\mu_j < 0$, e l'espansione dà sempre origine ad un aumento di temperatura.
L'effetto JouleThomson può pertanto venire utilizzato per raffreddare un gas solo al di sotto della temperatura massima di inversione. Tale temperatura è diversa per gas diversi; ad esempio:

- per l'azoto $T_{\mathrm{max,inv}} = 621\,\mathrm{K}$; il raffreddamento dell'azoto può avvenire per effetto Joule-Thomson dalla temperatura ambiente fino alla liquefazione (78 K);
- per l'idrogeno $T_{\mathrm{max,inv}} = 202\,\mathrm{K}$; per raffreddare l'idrogeno mediante effetto Joule-Thomson fino alla liquefazione (20.28 K) è necessario preventivamente raffreddarlo al di sotto di 202 K con altri mezzi (ad esempio utilizzando azoto liquido oppure, più economicamente, per mezzo di un'espansione adiabatica reversibile);
- per l'elio $T_{\mathrm{max,inv}} \simeq 40\,\mathrm{K}$; anche per raffreddare l'elio mediante effetto Joule-Thomson è quindi necessario raffreddarlo preventivamente con altri mezzi, tipicamente per mezzo di un'espansione adiabatica reversibile.

Coefficiente di Joule-Thomson e funzioni risposta

Vogliamo ora esprimere il coefficiente di Joule-Thomson μ_j in funzione delle funzioni risposta. Allo scopo, consideriamo un processo reversibile ad entalpia costante nel piano (p, T). Il differenziale

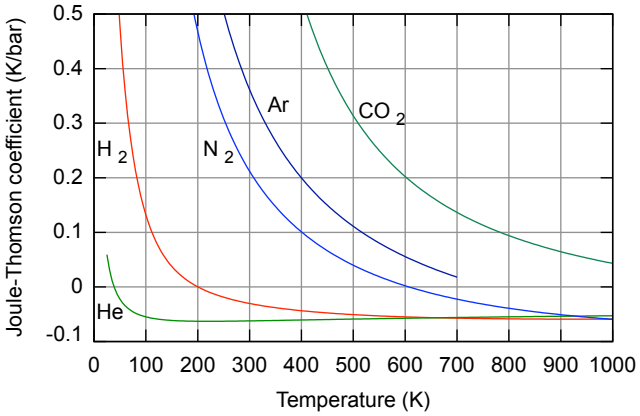

Figura 10.5: Coefficienti di Joule-Thomson a pressione atmosferica, misurati in $\mathrm{K\,bar^{-1}}$, per vari gas in funzione della temperatura.

dell'entalpia molare è

$$dh \;=\; T\,ds + v\,dp\,, \tag{10.31}$$

dove s è l'entropia molare e v è il volume molare. Esprimendo anche l'entropia molare in funzione di (T, p), si ottiene

$$\begin{aligned} dh \;&=\; T\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_p dT + T\left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_T dp + v\,dp \\ &= c_p\,dT - \left[T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p - v\right] dp \\ &= c_p\,dT - (Tv\beta - v)\,dp\,. \end{aligned} \tag{10.32}$$

Imponendo $dh = 0$ si trova infine

$$\mu_j \;=\; \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H \;=\; \frac{v}{c_p}\,(\beta T - 1)\,. \tag{10.33}$$

Pertanto:

se $\beta > 1/T$, $\mu_j > 0$ e il processo provoca raffreddamento;
se $\beta < 1/T$, $\mu_j < 0$ e il processo provoca riscaldamento.

Esempio: Per i gas ideali $\beta = 1/T$, pertanto $\mu_j = 0$. A seguito del processo di Joule-Thomson in un gas ideale $T_f = T_i$; dall'equazione di stato si ricava che $p_f V_f = p_i V_i$. Pertanto, poiché $H_f = H_i$, si ha anche che $U_f = U_i$ e quindi $W = 0$.

I coefficienti di Joule-Thomson di vari gas a pressione atmosferica sono confrontati in Fig. 10.5.

Capitolo 11

Equilibrio chimico

Questo capitolo è dedicato alla presentazione di alcuni argomenti relativi all'equilibrio chimico, cioè all'equilibrio rispetto ai fenomeni di trasporto di materia e alle reazioni chimiche. La trattazione è introduttiva, senza alcuna pretesa di completezza.

Nel § 11.1 viene calcolato il potenziale chimico del gas ideale.

Il § 11.2 è dedicato alle miscele di gas ideali: viene dapprima espressa l'entropia totale della miscela in funzione delle entropie dei componenti (teorema di Gibbs); quindi si affronta il problema del mescolamento irreversibile di gas ideali, mettendo in luce il ruolo del potenziale chimico.

Nel § 11.3 viene trattato velocemente il problema dello scambio di materia nei sistemi aperti.

Infine nel § 11.4 si introducono alcuni concetti basilari per la descrizione dell'equilibrio delle reazioni chimiche, quali il grado di avanzamento e l'affinità. Tali concetti tornerranno particolarmente utili nella parte dedicata alla termodinamica dei processi irreversibili.

11.1 Potenziale chimico del gas ideale

11.1.1 Potenziale chimico e funzione di Gibbs molare

Come abbiamo visto al § 7.2, equazione (7.30), il potenziale chimico di una sostanza pura corrisponde alla sua funzione di Gibbs molare:

$$\mu \;=\; g \;=\; u + pv - Ts \;=\; h - Ts\,. \tag{11.1}$$

Nella (11.1) sono messe in luce anche le relazioni che collegano la funzione di Gibbs molare g con l'energia interna molare u e con l'entalpia molare h.

La (11.1) ha validità generale. Il calcolo o la misurazione di g dipendono dal tipo di sostanza. Nel seguito di questo § 11.1 deriveremo le espressioni per le funzioni termodinamiche valide per qualsiasi sostanza, ma focalizzeremo l'attenzione sul caso più semplice, quello del gas ideale.

Le coordinate indipendenti naturali per la funzione di Gibbs sono temperatura T e pressione p. Partiremo pertanto dall'espressione di u, h ed s in funzione di T e p per il gas ideale, per poi calcolare $g = h - Ts$.

11.1.2 Grandezze termodinamiche dei gas ideali

Partiamo dall'espressione dei differenziali delle funzioni termodinamiche per una sostanza pura, per specializzarli al caso del gas ideale e calcolare poi i valori finiti.

Energia interna

Utilizzando e generalizzando la procedura introdotta al § 10.1, esprimiamo il differenziale dell'energia interna molare in funzione di temperatura e pressione per una *sostanza qualsiasi*

$$\begin{aligned} du &= T\,ds - p\,dv \\ &= T\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_p dT \;+\; T\left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_T dp \;-\; p\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p dT \;-\; p\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T dp \\ &= c_p\,dT \;-\; Tv\beta\,dp \;-\; pv\beta\,dT \;+\; pv\chi_T\,dp \\ &= [c_p - pv\beta]\,dT \;+\; [p\chi_T - T\beta]v\,dp\,, \end{aligned} \tag{11.2}$$

dove β e χ_T sono rispettivamente il coefficiente di espansione termica e la compressibilità isoterma. Per il *gas ideale*, come abbiamo visto al Capitolo 9, dall'equazione di stato termica $pV = RT$ si ricava che $\beta = 1/T$ e $\chi_T = 1/p$. Inseriamo questi valori nella (11.2) e troviamo che per il gas ideale

$$du \;=\; c_p\,dT - R\,dT \;=\; c_v\,dT\,. \tag{11.3}$$

La (11.3) mostra che la variazione di energia interna del gas ideale dipende solo dalla temperatura. Per valutare la variazione finita di energia interna (molare) tra uno stato di riferimento (T_r, p_r) ed uno stato generico (T, p) è sufficiente integrare rispetto alla temperatura:

$$\Delta u \;=\; u - u_0 \;=\; \int_{T_r}^{T} c_v\,dT\,. \tag{11.4}$$

Entalpia

Nel caso dell'entalpia molare, facendo uso della stessa procedura della (11.2) si vede che il differenziale per una *sostanza qualsiasi* è

$$\begin{aligned} dh &= T\,ds + v\,dp \\ &= c_p\,dT \;-\; Tv\beta\,dp \;+\; v\,dp \\ &= c_p\,dT \;+\; [1 - T\beta]v\,dp\,. \end{aligned} \tag{11.5}$$

Per il *gas ideale*, per cui $\beta = 1/T$, si ha

$$dh \;=\; c_p\,dT\,. \tag{11.6}$$

L'entalpia molare h di un gas ideale in uno stato generico (T, p) può essere calcolata a partire dall'entalpia molare h_0 dello stato di riferimento (T_r, p_r) integrando solo sulla temperatura:

$$h = \; h_0 \;+ \int_{T_r}^{T} c_p\,dT\,. \tag{11.7}$$

Esempio: Per un gas ideale monoatomico $c_p = 5R/2$, indipendente da T. È facile verificare che $h = h_0 + (5/2)R(T - T_r)$.

Entropia

Partiamo dall'espressione generale che dà $T\,ds$ in funzione di temperatura e pressione. Per una *sostanza qualsiasi*

$$T\,ds \;=\; c_p\,dT + T\left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_T dp \;=\; c_p\,dT - T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p dp \;=\; c_p\,dT - Tv\beta\,dp\,. \tag{11.8}$$

Per il *gas ideale*, per cui $\beta = 1/T$, la (11.8) diviene

$$T\,ds \;=\; c_p\,dT - v\,dp\,. \tag{11.9}$$

L'entropia molare s di un gas ideale in uno stato generico può essere calcolata a partire dall'entropia molare s_r di uno stato di riferimento r arbitrario mediante integrazione della (11.9):

$$s \;=\; s_r \;+\; \int_{T_r}^{T} c_p \,\frac{dT}{T} \;-\; \int_{p_r}^{p} \frac{v}{T}\, dp \;=\; s_r \;+ \int_{T_r}^{T} c_p \,\frac{dT}{T} - R \ln \frac{p}{p_r}\,, \tag{11.10}$$

dove T_r e p_r sono la temperatura e la pressione dello stato di riferimento.
Introducendo la nuova costante di riferimento $s_0 = s_r + R \ln p_r$, la (11.10) diviene

$$s = \; s_0 \;+ \int_{T_r}^{T} c_p \,\frac{dT}{T} - R \ln p \;=\; R\,[\sigma(T) - \ln p]\;. \tag{11.11}$$

dove $\sigma(T)$ è una funzione (crescente) della sola temperatura T.

Esempio: Per un gas ideale monoatomico $c_p = 5R/2$, indipendente da T. Pertanto $R\sigma(T) = s_r + R \ln p_r + (5/2)R \ln(T/T_r)$.

Nota: Si faccia attenzione all'omogeneità delle unità di misura nel passare da $\ln(p/p_r)$ a $\ln p - \ln p_r$. L'argomento della funzione logaritmo deve essere un numero puro. Nell'espressione $\ln p$, p non è la grandezza fisica "pressione", bensì il suo valore numerico rispetto ad una prefissata unità di misura.

Funzione di Gibbs, potenziale chimico

Note entalpia molare ed entropia molare, possiamo calcolare la funzione di Gibbs di un gas ideale

$$g = \; h - Ts \;=\; h_0 \;+ \int_{T_r}^{T} c_p\, dT - RT\;[\sigma(T) - \ln p] \;=\; RT\,[\phi(T) + \ln p]\;, \tag{11.12}$$

dove nell'ultimo passaggio si è introdotta la funzione $\phi(T)$ che dipende dalla sola temperatura.

Pertanto il potenziale chimico di un gas ideale $\mu = g$ può essere scritto come

$$\boxed{\mu = \; \mu_0(T) + RT\,\ln p} \qquad \text{con} \quad \mu_0(T) \;=\; RT\,\phi(T)\,. \tag{11.13}$$

La (11.13) mette in luce esplicitamente la dipendenza del potenziale chimico del gas ideale dalla pressione: il potenziale chimico cresce con il logaritmo della pressione.

Gas reali

Per i *gas reali* l'espressione del potenziale chimico è simile a quella dei gas ideali (11.13): solo la pressione p è sostituita dalla fugacità f, grandezza comunque legata strettamente alla pressione: $\mu = \; \mu_0(T) + RT\,\ln f$.

11.2 Termodinamica delle miscele di gas ideali

Significato e ruolo del potenziale chimico possono essere chiariti dall'esempio relativamente semplice del mescolamento di gas ideali. Studiamo pertanto in termini generali le proprietà delle miscele di gas ideali, per poi vedere cosa succede quando due o più gas ideali vengono mescolati irreversibilmente.

11.2.1 Miscele di gas ideali, teorema di Gibbs

Consideriamo una miscela di N gas ideali racchiusa in un volume V alla pressione totale P, e sia n_k il numero di moli del componente k-mo.

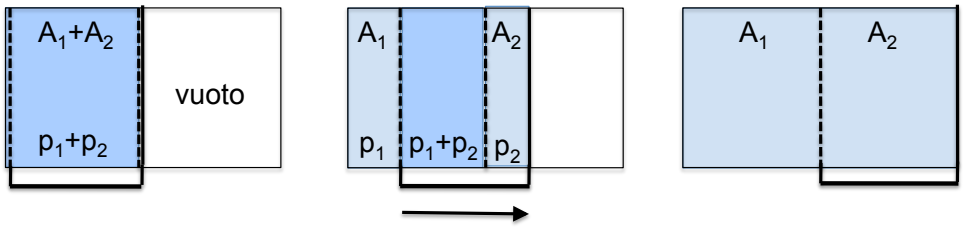

Figura 11.1: Separazione isoterma reversibile di due gas ideali A_1 e A_2. Il recipiente è diviso in due parti uguali da una membrana permeabile solo al gas A_2. Il telaietto mobile è costituito da una parete destra impermeabile e da una parete sinistra permeabile solo al gas A_1.

Frazione molare

Si chiama frazione molare del componente k-mo il rapporto

$$x_k = \frac{n_k}{\sum_k n_k} . \tag{11.14}$$

Dall'equazione di stato dei gas ideali si ricava la relazione tra la pressione totale P e le pressioni parziali p_k:

$$P = \frac{\sum n_k}{V} RT = \sum_k \left[\frac{n_k}{V} RT\right] = \sum_k p_k . \tag{11.15}$$

La pressione parziale p_k del gas k è la pressione che n_k moli del gas k eserciterebbero se da sole occupassero il volume V.
La (11.16) stabilisce che la pressione totale P è la somma delle pressioni parziali p_k.
Ciascuna delle pressioni parziali è pertanto legata alla pressione totale dalla relazione

$$p_k = \frac{n_k}{V} RT = \frac{n_k}{\sum n_k} P = x_k P . \tag{11.16}$$

Entropia della miscela

Vogliamo determinare la relazione che intercorre tra l'entropia S della miscela e le entropie S_k dei singoli gas ideali componenti. Per fissare le idee e semplificare i calcoli, consideriamo una miscela di soli due gas A_1 e A_2 contenuta nella metà sinistra di un recipiente di volume totale V e mantenuta alla temperatura T (Fig. 11.1, a sinistra).
La procedura che seguiremo consiste nel partire dallo stato iniziale in cui la miscela occupa la parte sinistra del volume (Fig. 11.1, a sinistra) per arrivare ad uno stato finale in cui i due gas occupano separatamente ciascuno una metà del volume disponibile (Fig. 11.1, a destra) mediante una trasformazione *isoterma reversibile*.
Allo scopo ci serviremo di due membrane semi-permeabili, in grado di consentire il passaggio selettivo di determinati gas e di bloccare il passaggio di altri. La realizzazione pratica delle membrane semi-permeabili non è banale, ma il loro uso concettuale è sempre possibile.
Utilizziamo un telaietto scorrevole, che abbraccia metà del volume totale, ed è limitato a sinistra da una membrana permeabile solo al gas A_1, a destra da una parete impermeabile a entrambi i gas. Una membrana fissa permeabile solo al gas A_2 è posta alla metà del recipiente.
Nello stato iniziale la miscela è mantenuta nella parte sinistra dalla parete impermeabile del telaietto (Fig. 11.1, a sinistra). Facciamo ora scorrere senza attriti il telaietto verso destra (Fig. 11.1, al centro); il telaietto trascina con sè il gas A_2 e lascia al suo posto il gas A_1, fino ad ottenere la completa separazione (Fig. 11.1, a destra). La trasformazione è isoterma reversibile; non ci sono differenze finite di pressione alle estremità del telaietto: sulle due pareti di destra e sinistra agisce solo la pressione p_2 del gas A_2 nei due versi opposti.

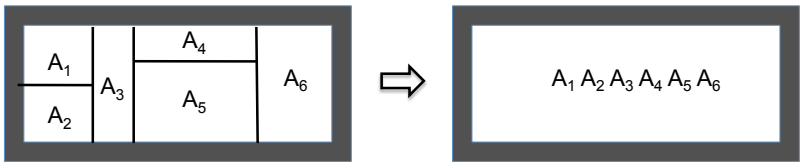

Figura 11.2: Mescolamento spontaneo di gas ideali contenuti in un recipiente adiabatico.

Facciamo il bilancio energetico, utilizzando il Primo Principio:

$$\begin{aligned} \Delta U &= 0 && \text{(gas ideale a temperatura costante)} \\ W &= 0 && \text{(il telaietto è sempre in equilibrio meccanico)} \\ Q &= \Delta U - W = 0 \end{aligned}$$

Poiché la trasformazione è reversibile, $Q = T\,\Delta S = 0$, quindi non c'è variazione di entropia. Pertanto l'entropia della miscela dei due gas ideali è uguale alla somma delle entropie dei due gas separati.
Questa conclusione può essere generalizzata nel *teorema di Gibbs*: l'entropia di una miscela di gas ideali è uguale alla somma delle entropie dei componenti,

$$\boxed{\text{Gas ideale:} \qquad S_{\text{miscela}} = \sum\nolimits_k S_k} \tag{11.17}$$

Facendo scorrere a rovescio il telaietto è possibile realizzare il mescolamento reversibile dei due gas, ancora senza variazione di entropia.

Nota: Se i gas che compongono la miscela non sono ideali non è più vero che $\Delta U = 0$ per una trasformazione isoterma; l'energia potenziale d'interazione può essere differente per le diverse coppie A_1A_2, A_2A_2 e A_1A_2. Pertanto non è detto che $\Delta S = 0$.

(?) Si discuta il caso in cui la separazione e il mescolamento dei due gas avvengono in modo adiabatico reversibile anziché isotermo reversibile.

11.2.2 Mescolamento spontaneo di gas ideali

Come abbiamo visto sopra, la separazione reversibile o il mescolamento reversibile di due (o più) gas ideali non comporta variazione di entropia.
Vogliamo ora affrontare il caso del mescolamento spontaneo irreversibile di gas ideali. Allo scopo, consideriamo un recipiente a *pareti rigide e isolanti*, diviso in N recipienti contenenti N *gas ideali differenti* alle stesse condizioni di temperatura T e pressione P (Fig. 11.2, a sinistra). Quando vengono rimosse le pareti interne di separazione tra i recipienti, i gas si mescolano in modo irreversibile (Fig. 11.2, a destra).
Facciamo il bilancio energetico, utilizzando il Primo Principio:

$$\begin{aligned} W &= 0 && \text{(le pareti del recipiente sono rigide)} \\ Q &= 0 && \text{(le pareti del recipiente sono isolanti)} \\ \Delta U &= Q + W = 0 && \text{(per il Primo Principio)} \end{aligned}$$

Poiché il gas è ideale e $\Delta U = 0$, allora $\Delta T = 0$.
Inoltre per ipotesi tutti i gas avevano inizialmente la stessa pressione P. Poiché non sono variati né volume né temperatura, anche la pressione finale della miscela è la stessa P.

Variazione di entropia

Il processo di mescolamento di gas ideali descritto sopra avviene ad energia interna U e volume V costanti. Il criterio di evoluzione del processo irreversibile è dato dall'aumento della funzione entropia $S(U, V)$. Vogliamo calcolare esplicitamente tale aumento di entropia.

L'entropia iniziale è la somma delle entropie dei gas separati, ciascuno alla pressione P; l'entropia molare del singolo gas è data dalla (11.11), perciò l'entropia iniziale totale è

$$S_i \;=\; R \sum\nolimits_k n_k \, [\sigma_k(T) - \ln P] \; . \tag{11.18}$$

L'entropia finale della miscela dei gas ideali, ciascuno alla pressione parziale p_k, è la somma delle singole entropie parziali, vedi teorema di Gibbs (11.17), per cui

$$S_f \;=\; R \sum\nolimits_k n_k \, [\sigma_k(T) - \ln p_k] \; . \tag{11.19}$$

Pertanto la variazione di entropia è

$$\Delta S \;=\; S_f - S_i \;=\; -R \sum\nolimits_k n_k \, \ln \frac{p_k}{P} \;=\; -R \sum\nolimits_k n_k \, \ln x_k \;>\; 0 \, . \tag{11.20}$$

Esempio: Consideriamo il mescolamento di due gas ideali, 1 mol del gas A, 1 mol del gas B. Facendo uso della (11.20) troviamo

$$\Delta S \;=\; -2R \ln(0.5) \;=\; 2R \ln 2 \, . \tag{11.21}$$

Dal punto di vista entropico, il mescolamento di due gas è quindi equivalente alla somma delle espansioni libere separate dei due gas.

Nota: La trattazione quantitativa fatta sopra non è valida per i *gas reali*, per i quali non è vero che $p_k = x_k P$ e che $S_{\text{miscela}} = \sum_k S_k$ (teorema di Gibbs). È comunque vero sempre che il mescolamento irreversibile produce un aumento di entropia, $\Delta S > 0$.

Caso limite: gas indistinguibili. Paradosso di Gibbs

Una situazione molto interessante si ha nel caso limite in cui le differenze tra i gas (ne consideriamo solo due per semplicità) si riducono fino a rendere i gas indistinguibili, cioè $A_1 = A_2$. In tal caso dobbiamo rivedere i concetti esposti in precedenza riguardo sia l'entropia della miscela che il processo di mescolamento.

1. *Entropia della miscela.* Non esiste una membrana semi-permeabile che consenta una separazione reversibile dei due gas indistinguibili. Pertanto in un processo simile a quello rappresentato in Fig. 11.1, se i due gas sono indistinguibili la pressione è uniforme in tutta la regione a sinistra della parete chiusa del telaietto. Se il processo viene fatto avvenire a lavoro nullo ($W = 0$), esso corrisponde ad un'espansione libera irreversibile, con $\Delta S > 0$. Viceversa, affinché il processo sia reversibile è necessario accompagnare il telaietto facendo lavoro $W \neq 0$ e quindi $T\,\Delta S \neq 0$. Non vale pertanto il teorema di Gibbs (11.17) .

2. *Mescolamento irreversibile.* Se i gas sono indistuinguibili non ha senso parlare di mescolamento e quindi togliendo la parete di separazione non si verifica alcun aumento di entropia, $S_f = S_i$. La (11.20) non è applicabile in quesdto caso.

Il comportamento apparentemente anomalo dei gas indistinguibili va sotto il nome di *paradosso di Gibbs*.

Soluzione statistica del paradosso di Gibbs

La soluzione del paradosso di Gibbs si può trovare tenendo conto del fatto che gli atomi o le molecole del gas ideale sono particelle *indistinguibili*; di conseguenza, il numero di micro-stati a disposizione di un sistema di N atomi o molecole è inferiore al numero che sarebbe a disposizione se atomi e molecole fossero distinguibili.
Dal punto di vista tecnico ciò si esprime nel rapporto tra la funzine di partizione z di singolo atomo o molecola e la funzione di partizione dell'intero sistema:

$$Z \;=\; \frac{z^N}{N!} \, . \tag{11.22}$$

Per quanto riguarda l'entropia, si dimostra in meccanica statistica che per particelle indistinguibili l'entropia è

$$S \;=\; Nk_B \ln\left(\frac{V}{N}\right) \;+\; \text{termini indip. da } V\,, \tag{11.23}$$

dove $k_B = R/N_a$ è la costante di Boltzmann. Per il problema dell'espansione mutua di due gas è interessante solo il termine dipendente da V.
Consideriamo il caso semplice di due gas ideali, 1 mol del gas A e 1 mol del gas B contenute in volumi uguali V. Pertanto anche $N_A = N_B$.
Se i due gas sono diversi, l'entropia iniziale è

$$S_i \;=\; N_A k_B \ln\left(\frac{V}{N_A}\right) + N_B k_B \ln\left(\frac{V}{N_B}\right) \tag{11.24}$$

e l'entropia finale è

$$\begin{aligned} S_f \;&=\; N_A k_B \ln\left(\frac{2V}{N_A}\right) + N_B k_B \ln\left(\frac{2V}{N_B}\right) \\ &=\; S_i \;+\; (N_A + N_B) k_B \ln 2 \;=\; S_i + 2N_A k_B \ln 2\,. \end{aligned} \tag{11.25}$$

Se i due gas sono uguali, $N_A = N_B = N$, l'entropia iniziale è ancora

$$S_i \;=\; Nk_B \ln\left(\frac{V}{N}\right) + Nk_B \ln\left(\frac{V}{N}\right) \;=\; 2Nk_B \ln\left(\frac{V}{N}\right) \tag{11.26}$$

ma l'entropia finale è

$$\begin{aligned} S_f \;&=\; (2N) k_B \ln\left(\frac{2V}{2N}\right) \\ &=\; S_i\,. \end{aligned} \tag{11.27}$$

Variazione della funzione di Gibbs

Il processo di mescolamento di gas ideali descritto sopra avviene non solo ad energia interna U e volume V costanti, ma anche a temperatura T e pressione P costanti. Il criterio di evoluzione del processo irreversibile è pertanto dato anche dalla diminuzione della funzione di Gibbs $G(T, P)$.
Vogliamo calcolare esplicitamente la riduzione della funzione di Gibbs per il mescolamento di gas ideali. Partendo dall'espressione per la funzione di Gibbs molare (11.12) e tenendo conto che $G = \sum n_k g_k$, si ha:

(i) Stato iniziale: $G_i \;=\; RT \sum_k n_k \,[\phi_k(T) + \ln P]$
(f) Stato finale: $G_f \;=\; RT \sum_k n_k \,[\phi_k(T) + \ln p_k]$

Pertanto

$$\Delta G \;=\; RT \sum\nolimits_k n_k \ln x_k \;<\; 0\,. \tag{11.28}$$

Nota 1: La variazione di G nel processo di mescolamento dipende dalla temperatura ma non dalla pressione totale P.

Nota 2: Solo per un gas ideale le due condizioni (U, V costanti e T, P costanti) si possono realizzare contemporaneamente; per un gas reale le due condizioni sono inconciliabili.
Per il mescolamento irreversibile di due o più *gas reali* vanno considerati separatamente i due casi:
a) se sono costanti U e V il processo avviene con aumento dell'entropia, $\Delta S > 0$;
b) se sono costanti T e P il processo avviene con riduzione della funzione di Gibbs $\Delta G < 0$.

Variazione entalpica

Come abbiamo visto, per i *gas ideali* il processo di mescolamento non produce variazione di energia interna U né di volume V. Pertanto anche l'entalpia H resta invariata:

$$\Delta H \;=\; \Delta U + P\,\Delta V \;=\; 0 \qquad \text{(gas ideale)}\,. \tag{11.29}$$

La variazione della funzione di Gibbs, poiché la temperatura rimane costante, è

$$\Delta G \;=\; \Delta H - T\,\Delta S \;<\; 0\,. \tag{11.30}$$

Poiché $\Delta H = 0$, la (11.30) mostra che per un gas ideale la riduzione della funzione di Gibbs è unicamente dovuta all'aumento dell'entropia.

Per i *gas reali*, come abbiamo già osservato, la variazione di energia interna non è nulla nei processi di mescolamento, a causa dell'influenza delle forze di interazione tra le molecole; pertanto anche $\Delta H \neq 0$.

La (11.30) è vera per qualsiasi sistema mantenuto a T, P costanti, anche non allo stato gassoso. Mentre la variazione di entropia è comunque sempre positiva per i processi di mescolamento, cioè $\Delta S > 0$, il segno di ΔH dipende dalla relazione tra le forze di interazione tra le diverse coppie $A_1 - A_1$, $A_1 - A_2$ e $A_2 - A_2$. Se le forze tra coppie omologhe $A_1 - A_1$ e $A_2 - A_2$ sono più intense delle forze tra coppie eterologhe $A_1 - A_2$, può succedere che $\Delta H > T\,\Delta S$; in tal caso $\Delta G > 0$ e il processo di mescolamento non può avvenire. Questo tipo di considerazioni è particolarmente rilevante nello studio delle soluzioni liquide o solide.

11.2.3 Ruolo del potenziale chimico

Come abbiamo già visto più volte, il potenziale chimico di una sostanza pura corrisponde alla sua funzione di Gibbs molare, $\mu = g$. Per comprendere meglio il significato del potenziale chimico, prendiamo in considerazione il suo ruolo in due casi particolari: il caso delle miscele di gas ideali e il caso dei processi di trasporto di materia.

1) Potenziale chimico e miscele di gas ideali

Per un gas ideale a pressione p, come abbiamo visto nella (11.12), il potenziale chimico è

$$\mu \;=\; g \;=\; RT\,[\phi(T) + \ln\,p]\;. \tag{11.31}$$

Per una miscela di gas ideali alla pressione totale P, ricordando che $p_k = P x_k$, dove p_k e x_k sono rispettivamente la pressione parziale e la frazione molare del gas k, si trova che la funzione di Gibbs è

$$G \;=\; \sum\nolimits_k n_k \mu_k \;=\; RT \sum\nolimits_k n_k\,[\phi_k(T) + \ln\,P + \ln x_k]\;. \tag{11.32}$$

Il potenziale chimico del componente k-mo della miscela è

$$\mu_k \;=\; RT\,[\phi_k(T) + \ln\,P + \ln x_k]\;. \tag{11.33}$$

È istruttivo vedere come cambia il potenziale chimico μ_k al variare della concentrazione x_k, considerando i due casi limite:

- se $x_k \to 0$, allora $\mu_k \to -\infty$,
- se $x_k \to 1$, allora $\mu_k \to g$ (gas non miscelato).

Esempio: mescolamento di due gas ideali

Consideriamo un recipiente diviso in due parti uguali, 1 e 2, da una parete impermeabile. Inizialmente nella parte 1 è contenuta 1 mol di gas A, nella parte 2 è contenuta 1 mol di gas B (Fig. 11.3, a sinistra). Ad un certo istante la parete viene rotta e i gas si mescolano (Fig. 11.3, al centro).

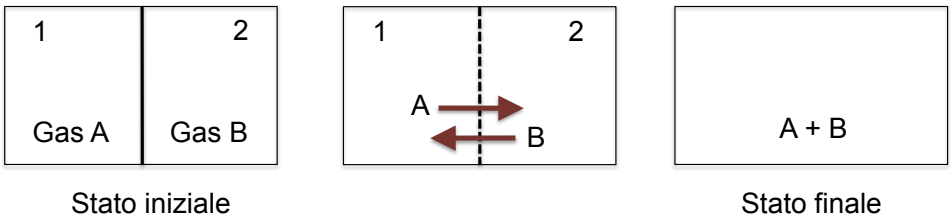

Figura 11.3: Mescolamento di due gas A e B. A destra: stato di equilibrio iniziale, i due gas sono separati nelle due parti 1 e 2 del sitema. Al centro: il processo di mescolamento. A destra: stato di equilibrio finale.

Lo stato finale f è rappresentato da una miscela di gas $A + B$ che occupa tutto il recipiente (Fig. 11.3, a destra).
Studiamo le variazioni di concentrazione misurate dalla frazione molare x_k (11.14) dei due gas dallo stato iniziale allo stato finale.

Stato Iniziale	Flussi	Stato Finale
$x_A^{(1)} = 1; \quad x_A^{(2)} = 0$	$A: \ (1) \to (2)$	$x_A^{(f)} = 0.5$
$x_B^{(1)} = 0; \quad x_B^{(2)} = 1$	$B: \ (2) \leftarrow (1)$	$x_B^{(f)} = 0.5$

Facendo uso della (11.33), possiamo ora calcolare i potenziali chimici μ_k negli stati iniziale e finale a partire dalle concentrazioni x_k. Nello stato iniziale, i potenziali chimici sono diversi per i due gas nei due sottosistemi. Nello stato finale i potenziali chimici sono uguali.

Stato Iniziale	Variazione	Stato Finale
$\mu_A^{(1)} = RT\ [\phi_A(T) + \ln P]$	diminuisce	$\mu_A^{(f)} = \mu_A^{(1)} - 0.693\, RT$
$\mu_A^{(2)} = -\infty$	cresce	
$\mu_B^{(2)} = RT\ [\phi_B(T) + \ln P]$	diminuisce	$\mu_B^{(f)} = \mu_B^{(2)} - 0.693\, RT$
$\mu_B^{(1)} = -\infty$	cresce	

Considerariamo ora la funzione di Gibbs. Nello stato iniziale

$$G_{\text{in}} = \mu_A^{(1)} n_A + \mu_B^{(2)} n_B \,, \tag{11.34}$$

perché tutto il gas A sta nella parte 1 e tutto il gas B sta nella parte 2.
Nello stato finale

$$G_{\text{fin}} = \mu_A^{(f)} n_A + \mu_B^{(f)} n_B \,. \tag{11.35}$$

Poiché $\mu_A^{(1)} > \mu_A^{(f)}$ e $\mu_B^{(2)} > \mu_B^{(f)}$, è immediato vedere che $G_{\text{fin}} < G_{\text{in}}$, cioè che G diminuisce nel processo di mescolamento a T e P costanti.

2) Potenziale chimico e trasporto di materia

Analizziamo ora il ruolo del potenziale chimico nei processi termodinamici che comportano trasporto di materia. Il processo del mescolamento di gas, considerato sopra, porta un sistema inizialmente eterogeneo (gas separati) ad omogeneizzarsi (miscela di gas). Possiamo però pensare anche a sistemi che rimangono eterogenei all'equilibrio, ad esempio sistemi in cui siano presenti due o più fasi dello stesso materiale.

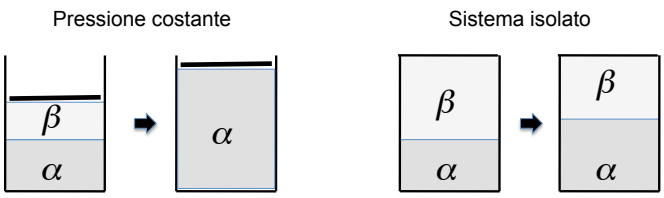

Figura 11.4: Trasporto di materia tra due fasi α e β mantenute a T, p costanti (a sinistra) oppure in un contenitore rigido e isolato (a destra)

Consideriamo un sistema a più componenti, in equilibrio a T e P costanti e diviso in due sottosistemi (1) e (2). La condizione di equilibrio (8.54) richiede che per tutti i componenti i potenziali chimici siano uguali:

$$\mu_k^{(1)} = \mu_k^{(2)} . \tag{11.36}$$

Esempio: trasporto di materia tra due fasi

Consideriamo un sistema chiuso costituito da un unico componente presente in due fasi α e β (ad esempio acqua liquida e vapore d'acqua).
Alle due fasi competono rispettivamente i potenziali chimici $\mu_\alpha(T, p)$ e $\mu_\beta(T, p)$. Se $\mu_\alpha < \mu_\beta$ si ha trasporto di materia dalla fase β alla fase α.
Se temperatura T e pressione p vengono mantenute costanti, il processo di trasporto di materia da β ad α continua finché la fase β scompare completamente (Fig. 11.4, a sinistra).
Se invece il sistema è isolato, la progressiva trasformazione dalla fase β alla fase α modifica temperatura e pressione, e quindi vengono modificati i valori dei potenziali chimici $\mu_\alpha(T, p)$ e $\mu_\beta(T, p)$ (Fig. 11.4, a destra). Il processo si arresta quando una delle due fasi è scomparsa *oppure* quando si raggiungono valori di temperatura e pressione per i quali $\mu_\alpha(T, p) = \mu_\beta(T, p)$.

Esempio: Consideriamo l'acqua H_2O. Sia α la fase liquida, β la fase vapore. Nelle condizioni fisse $T = 400\,\mathrm{K}$ e $p = 1\,\mathrm{bar}$ si ha la trasformazione $\alpha \to \beta$, l'acqua liquida vaporizza completamente. Se invece si mantengono fissi temperatura e volume, la trasformazione $\alpha \to \beta$ fa aumentare progressivamente la pressione p, per cui variano i potenziali chimici $\mu_\alpha(T, p)$ e $\mu_\beta(T, p)$ delle due fasi e si può raggiungere una condizione di equilibrio con entrambe le fasi presenti.

11.3 Sistemi aperti

Nel § 11.2 ci siamo occupati di processi termodinamici in cui non variano le quanità n_i dei costituenti. Ci vogliamo ora ocupare di casi in cui n_i può variare:

a) per scambio di materia tra il sistema e l'ambiente circostante (in questo § 11.3); in tal caso il sistema è aperto;
b) per reazione chimica in un sistema chiuso (nel prossimo § 11.4); in tal caso variano le specie chimiche, non i loro costituenti fondamentali, cioè le specie atomiche.

Consideriamo un sistema aperto ad un solo componente, soggetto a scambio reversibile di materia con l'ambiente circostante.

Variazione entropica

L'entropia totale del sistema è $S = ns$. La sua variazione reversibile

$$dS = n\,ds + s\,dn \tag{11.37}$$

è dovuta sia alla variazione di entropia molare ds sia alla variazione del numero di moli dn. La variazione di entropia molare è legata al flusso reversibile di calore dalla relazione $ds = đq/T$ (dove

đq rappresenta il calore assorbito da una mole di sostanza). Pertanto la (11.37) si può riscrivere

$$dS \;=\; đQ/T + s\,dn\,. \tag{11.38}$$

La variazione di entropia è quindi dovuta a due cause:

- scambio reversibile di calore đQ con l'ambiente circostante (come per i sistemi chiusi),
- scambio di materia, che trasporta la sua entropia molare s, con l'ambiente.

Per i sistemi aperti, pertanto, đ$Q \neq T\,dS$ anche per i processi reversibili.

Bilancio energetico

Consideriamo ora la variazione di energia per un sistema aperto ad un componente:

$$dU \;=\; T\,dS - p\,dV + \mu\,dn\,. \tag{11.39}$$

Ponendo $dS = n\,ds + s\,dn$ e $\mu = g = h - Ts$, dove h è l'entalpia molare, la (11.39) diviene

$$dU \;=\; Tn\,ds - p\,dV + h\,dn\,. \tag{11.40}$$

Ricordando ancora che il calore scambiato è đ$Q = Tn\,ds$, dalla (11.40) si ottiene l'espressione del Primo Principio per i sistemi aperti (ad un componente):

$$\boxed{dU \;=\; đQ - p\,dV + h\,dn\,.} \tag{11.41}$$

L'energia di un sistema aperto varia pertanto per:

- scambio di calore đQ,
- scambio di lavoro di compressione $-p\,dV$,
- scambio di materia che trasporta entapia molare, $h\,dn$; a sua volta il termine entalpico può essere decomposto in $h\,dn = u\,dn + pv\,dn$; la variazione di energia è dovuta sia all'energia molare u della materia aggiunta sia al lavoro di introduzione.

È facile verificare che la variazione di entalpia è

$$dH \;=\; Tn\,ds + V\,dp + h\,dn\,. \tag{11.42}$$

Se la pressione è costante, $dp = 0$, la (11.42) si riduce alla (8.25) del § 8.2.

11.4 Reazioni chimiche

Torniamo ora ai sistemi chiusi, e introduciamo alcuni concetti di base sulla termodinamica delle reazioni chimiche.

11.4.1 Nomenclatura

Schematizziamo una generica reazione con la seguente notazione

$$-\nu_1\,A_1 - \nu_2\,A_2 \;\rightleftharpoons\; \nu_3\,A_3 + \nu_4\,A_4\,, \tag{11.43}$$

dove

a) A_i sono le specie chimiche che partecipano alla reazione (ma potrebbero essere anche specie nucleari o particelle elementari se consideriamo altri tipi di reazione);
b) a sinistra del simbolo $\rightleftharpoons$ stanno i reagenti, a destra stanno i prodotti di reazione; per rappresentare una situazione generica, nella (11.43) si sono indicati due reagenti e due prodotti, nelle situazioni reali il numero di reagenti e prodotti può evidentemente essere diverso;

c) ν_i sono i coefficienti stechiometrici, per i quali si adotta la seguente convenzione:

$\nu_i < 0$ per i reagenti,
$\nu_i > 0$ per i prodotti.

Tale convenzione sui segni dei coefficienti stechiometrici consente di riscrivere formalmente la (11.43) come

$$0 \rightleftharpoons \sum_i \nu_i A_i \,. \tag{11.44}$$

Esempi: Facciamo due esempi per chiarire l'uso del segno nei coefficienti stechiometrici:

$$\begin{array}{rcll} 2\mathrm{O} & \rightleftharpoons & \mathrm{O_2} & (\nu_1 = -2;\ \nu_3 = 1) \\ 2\mathrm{H_2} + \mathrm{O_2} & \rightleftharpoons & 2\mathrm{H_2O} & (\nu_1 = -2;\ \nu_2 = -1;\ \nu_3 = 2) \end{array} \tag{11.45}$$

Fattore di scala

Consideriamo qui solo reazioni chimiche in cui le quantità massime dei reagenti e dei prodotti sono proporzionali ai rispettivi coefficienti stechiometrici (la trattazione di casi più complessi si può trovare ad esempio in Zemansky, Cap. 16).

Esempio: Consideriamo la seconda delle reazioni (11.45): quando la reazione è tutta spostata a sinistra, supponiamo che siano presenti esattamente 2 mol di H_2 e 1 mol di O_2, mentre quando la reazione è tutta spostata a destra supponiamo che siano presenti esattamente 2 mol di H_2O.

Vogliamo esprimere le quantità molari n_i dei singoli componenti in funzione di un unico fattore di scala n_0. Se l'equilibrio della reazione (11.43) è tutto a sinistra, cioè sono presenti solo i reagenti, si ha

$$n_1^{\max} = -\nu_1\, n_0 \,, \qquad n_2^{\max} = -\nu_2\, n_0 \,, \tag{11.46}$$

mentre se l'equilibrio della reazione (11.43) è tutto a destra, cioè sono presenti solo i prodotti,

$$n_3^{\max} = \nu_3\, n_0 \,, \qquad n_4^{\max} = \nu_4\, n_0 \,. \tag{11.47}$$

Grado di avanzamento di una reazione

Il grado di avanzamento di una reazione è individuato da un parametro ξ definito come

$$\xi \;=\; \frac{n_1^{\max} - n_1}{n_1^{\max}} \;=\; \frac{n_2^{\max} - n_2}{n_2^{\max}} \;=\; \frac{n_3}{n_3^{\max}} \;=\; \frac{n_4}{n_4^{\max}} \,. \tag{11.48}$$

Evidentemente $0 \le \xi \le 1$:

- quando l'equilibro è tutto a sinistra (solo reagenti), $\xi = 0$,
- quantol'equilibrio è tutto a destra (solo prodotti), $\xi = 1$.

Inserendo nelle (11.48) le (11.46) e (11.47), si trova che il numero di moli dei reagenti e dei prodotti è esprimibile in funzione del parametro ξ e del fattore di scala n_0:

$$n_{\mathrm{reag}} = -n_0\, \nu_{\mathrm{reag}}\, (1 - \xi) \,, \qquad n_{\mathrm{prod}} = n_0\, \nu_{\mathrm{prod}}\, \xi \tag{11.49}$$

(si ricordi che per convenzione $\nu_{\mathrm{reag}} < 0$ e $\nu_{\mathrm{prod}} > 0$).
Le variazioni del numero di moli dei singoli componenti sono esprimibili in funzione della variazione del grado di avanzamento, cioè di un solo parametro, mediante la semplice relazione

$$\boxed{dn_i \;=\; n_0\, \nu_i\, d\xi} \tag{11.50}$$

11.4.2 Criterio di evoluzione

Una reazione chimica è generalmente un processo irreversibile. Possiamo immaginare di avere una situazione iniziale di equilibrio vincolato, in cui i reagenti non si combinano, ad esempio perché serve superare una barriera energetica iniziale per innescare la reazione. La reazione viene innescata da una qualche operazione termodinamica (accensione di una scintilla, inserimento di un catalizzatore, rimozione di un anti-catalizzatore). La reazione termina in uno stato di equilibrio non vincolato.

Nota: Lo stato del sistema è descrivibile termodinamicamente durante la reazione chimica, cioè in assenza di equilibrio chimico, purché sussistano comunque gli equilibri termico e meccanico (si veda Zemansky, § 16.7). Ciò giustifica l'uso della notazione differenziale tipica della termodinamica dell'equilibrio.

Postulato fondamentale

Ricordiamo l'espressione differenziale della variazione di entropia:

$$dS = \frac{1}{T}\,dU + \frac{p}{T}\,dV - \sum \frac{\mu_i}{T}\,dn_i\,. \tag{11.51}$$

Se la reazione avviene in un ambiente isolato ($\Delta U = 0, \Delta V = 0$), per il postulato fondamentale (§ 5.3) il criterio di evoluzione è $\Delta S > 0$, dove S è l'entropia del sistema. I primi due termini a destra della (11.51) sono nulli. Durante la reazione pertanto il termine

$$\sum \frac{\mu_i}{T}\,dn_i \tag{11.52}$$

diminuisce e si annulla quando l'equilibrio viene raggiunto. I valori dei potenziali chimici μ_i dipendono dalla temperatura e dalla pressione, che variano durante il processo nell'ambiente isolato.

Se il sistema in cui avviene la reazione non è isolato (ad esempio è mantenuto a temperatura e/o pressione costanti) il postulato fondamentale di aumento dell'entropia deve essere applicato considerando anche la variazione di entropia dell'ambiente:

$$\Delta S_{\text{tot}} \;=\; \Delta S + \Delta S_{\text{amb}} \;>\; 0\,. \tag{11.53}$$

Reazioni isoterme

Considereremo d'ora in avanti reazioni chimiche che avvengono in un sistema chiuso ma non isolato, mantenuto a temperatura T costante. In tale situazione la variazione di entropia dell'ambiente è $\Delta S_{\text{amb}} = -Q/T$, dove Q è il calore assorbito dal sistema. Il criterio di evoluzione (11.53) diviene

$$Q - T\,\Delta S \;<\; 0\,. \tag{11.54}$$

La (11.54) esprime il fatto che l'emissione di calore ($Q < 0$, reazione esotermica) e l'aumento di entropia ($\Delta S > 0$) contribuiscono positivamente all'evoluzione. Ovviamente anche una reazione endotermica ($Q > 0$) può avvenire spontaneamente, purché sia accompagnata da una conveniente riduzione di entropia, in modo da soddisfare la (11.54).

Vediamo ora di specializzare ulteriormente la trattazione delle reazioni isoterme, considerando i due differenti casi: volume costante o pressione costante.

Reazioni isoterme a volume costante

Se in condizioni isoterme il volume è mantenuto costante, il calore assorbito è uguale alla variazione di energia interna, $Q = \Delta U$. Introducendo la funzione di Helmholtz $F = U - TS$ e ricordando che a temperatura T costante $\Delta F = \Delta U - T\,\Delta S$, il criterio di evoluzione (11.54) diviene

$$\Delta F = \Delta U - T\,\Delta S \;<\; 0\,. \tag{11.55}$$

Reazioni isoterme a pressione costante

Se in condizioni isoterme la pressione è mantenuta costante, il calore assorbito è uguale alla variazione di entalpia, $Q = \Delta H$. Introducendo la funzione di Gibbs $G = H - TS$ e ricordando che a temperatura T costante $\Delta G = \Delta H - T\,\Delta S$, il criterio di evoluzione (11.54) diviene

$$\Delta G = \Delta H - T\,\Delta S \;<\; 0\,. \tag{11.56}$$

La (11.56) è riconducibile alla (11.53) ricordando che $-T\,\Delta H$ misura la variazione di entropia dell'ambiente, ΔS misura la variazione di entropia del sistema. A basse temperature $T\,\Delta S$ è in genere piccolo rispetto a ΔH, per cui $\Delta G \simeq \Delta H$: a basse temperature sono privilegiate le reazioni esotermiche.

11.4.3 Condizione di equilibrio

Ci occuperemo d'ora in poi solo di reazioni chimiche che avvengono in un sistema chiuso mantenuto a temperatura T e pressione p costanti. Il criterio di evoluzione, dato dalla (11.56), è $\Delta G < 0$. La condizione di equilibrio rispetto al grado di avanzamento ξ della reazione è $dG = 0$.
A temperatura e pressione costanti

$$(dG)_{Tp} \;=\; \sum\nolimits_i \mu_i dn_i \;=\; n_0 \left(\sum\nolimits_i \mu_i \nu_i\right) d\xi\,. \tag{11.57}$$

La condizione di equilibrio $dG = 0$ equivale quindi a

$$\boxed{\sum\nolimits_i \mu_i \nu_i \;=\; 0\,.} \tag{11.58}$$

I potenziali chimici μ_i dipendono in generale dalla temperatura T, dalla pressione p e dalla concentrazione delle singole specie chimiche. In questo caso T e p sono costanti; mentre la reazione procede, varia il grado della reazione ξ, quindi variano i valori n_i e le concentrazioni delle specie chimiche; questo comporta variazione dei potenziali chimici μ_i.
La reazione è all'equilibrio quando il suo grado di avanzamento assume il valore ξ_e per il quale è soddisfatta la (11.58).

Esempio: Consideriamo la reazione

$$\mathrm{O_2} \;\rightleftharpoons\; 2\mathrm{O}\,,$$

del tipo $-\nu_1 A_1 \rightleftharpoons \nu_2 A_2$, secondo la nomenclatura della (11.43), con $\nu_1 = -1, \nu_2 = 2$.
La condizione di equilibrio (11.58) è in questo caso

$$-\mu(\mathrm{O_2}) \;+\; 2\mu(\mathrm{O}) \;=\; 0\,.$$

All'equilibrio pertanto $\mu(\mathrm{O_2}) = 2\mu(\mathrm{O})$, cioè sono uguali i potenziali chimici pesati dai coefficienti stechiometrici.

Calore di reazione

Sostituendo nella (11.58) i potenziali chimici $\mu_i = g_i = h_i - Ts_i$, si ottiene che in condizioni di equilibrio

$$\sum\nolimits_i \nu_i h_i \;=\; T \sum\nolimits_i \nu_i s_i\,. \tag{11.59}$$

La sommatoria che compare a sinistra, e che, lo ricordiamo, si riferisce alla situazione di equilibrio, si chiama calore di reazione $\Delta H = \sum_i \nu_i h_i$. Ricordando che i coefficienti stechiometrici dei reagenti sono negativi e quelli dei prodotti sono positivi, è facile vedere che il calore di reazione ΔH è la differenza tra la somma delle entalpie molari dei prodotti (p) e la somma delle entalpie molari dei reagenti (r), ciascuna pesata dal corrispondente coefficiente stechiometrico:

$$\Delta H \;=\; \sum\nolimits_i \nu_i h_i \;=\; \sum\nolimits_p \nu_p h_p - \sum\nolimits_r |\nu_r| h_r\,. \tag{11.60}$$

Gas ideali, costante di equilibrio

Sostituendo nella condizione di equilibrio (11.58) il potenziale chimico dei gas ideali (11.33)

$$\mu_i \;=\; RT\;[\phi_i(T) + \ln\,P + \ln x_i] \tag{11.61}$$

e separando i termini dipendenti dalla temperatura da quelli dipendenti dalla pressione si ottiene la *legge dell'azione di massa*

$$\sum\nolimits_i [\nu_i \ln\,P + \nu_i \ln x_i] \;=\; \sum\nolimits_i \nu_i \phi_i(T)\,. \tag{11.62}$$

Il primo membro della (11.62) può essere riscritto

$$\sum\nolimits_i [\nu_i \ln\,P + \nu_i \ln x_i] \;=\; \ln\left[P^{\sum \nu_i} \prod x_i^{\nu_i}\right] \tag{11.63}$$

cosicché la legge dell'azione di massa è generalmente espressa nella forma

$$\boxed{P^{\sum \nu_i} \prod x_i^{\nu_i} \;=\; K(T)\,,} \tag{11.64}$$

dove $K(T)$ è la costante di equilibrio

$$\ln K(T) = -\sum\nolimits_i \nu_i \phi_i(T)\,. \tag{11.65}$$

La legge dell'azione di massa collega le frazioni molari delle specie chimiche all'equilibrio con la temperatura.

Esempio: Consideriamo la reazione

$$\mathrm{O_2} \;\rightleftharpoons\; 2\mathrm{O}\,.$$

Dalla (11.64) ricaviamo

$$K(T) \;=\; P\,\frac{x_{\mathrm{O_2}}}{x_{\mathrm{O}}^2}\,.$$

Calore di reazione e costante di equilibrio

Ricordiamo che le funzioni $\phi_i(T)$ che compaiono nell'espressione della costante di equilibrio dei gas ideali (11.65) sono definite a partire dalla (11.12)

$$\phi_i(T) = \frac{h_{0i}}{RT} + \frac{1}{RT}\int_{T_0}^{T} c_{pi}\,dT - \frac{s_{0i}}{R} - \frac{1}{R}\int_{T_0}^{T} c_{pi}\,\frac{dT}{T}\,. \tag{11.66}$$

Derivando ϕ_i rispetto a T si ottengono le entalpie molari alla temperatura T:

$$\frac{\partial \phi_i}{\partial T} \;=\; -\frac{h_i}{RT^2}\,. \tag{11.67}$$

Consideriamo ora la costante di equilibrio e deriviamo

$$\frac{\partial \ln K}{\partial T} \;=\; -\sum\nolimits_i \nu_i \frac{\partial \phi_i}{\partial T} \;=\; \frac{\Delta H}{RT^2}\,. \tag{11.68}$$

Quest'ultima equazione, detta *isobara di Van't Hoff*, collega il calore di reazione ΔH alla derivata della costante di equilibrio. Viene usata sperimentalmente per determinare ΔH a partire da misure di frazioni molari x_i.

Nota: Nell'espressione di $\phi_i(T)$ compaiono le due costanti h_0 e s_0. I valori h_0 di ogni specie chimica sono ricondotte alle entalpie molari standard dei singoli elementi chimici, considerate nulle. La non arbitrarietà della $K(T)$ è una prova sperimentale del Terzo Principio ($S \to 0$ per $T \to 0$).

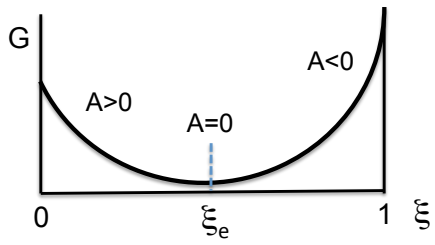

Figura 11.5: Grafico schematico della funzione di Gibbs G in funzione del grado di avanzamento ξ di una reazione chimica. Al valore di equilibrio ξ_e l'affinità è nulla, $A = 0$.

11.4.4 Affinità di una reazione chimica

Consideriamo sempre reazioni chimiche che avvengono a T e p costanti. Come abbiamo già osservato, in presenza di equilibrio termico e meccanico è possibile la descrizione termodinamica delle reazioni anche fuori equilibrio.
Nel differenziale (11.57) della funzione di Gibbs a T e p costanti

$$(dG)_{Tp} \;=\; n_0 \left(\sum\nolimits_i \mu_i \nu_i\right) d\xi \,, \tag{11.69}$$

la sommatoria $\sum_i \mu_i \nu_i$, che come abbiamo visto è nulla in condizioni di equilibrio, può essere utilizzata anche per misurare di quanto la reazione è distante dall'equilibrio.
L'affinità della reazione è definita come

$$A \;=\; -\sum\nolimits_i \mu_i \nu_i \;=\; -\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{Tp} \frac{1}{n_0} \tag{11.70}$$

e corrisponde quindi, a meno del segno, alla derivata di G rispetto a ξ (Fig. 11.5). All'equilibrio $A = 0$. Se $A > 0$ la reazione avanza (ξ cresce). Se $A < 0$ la reazione regredisce (ξ diminuisce).
La (11.69) può pertanto essere scritta sinteticamente come

$$(dG)_{Tp} \;=\; -n_0\, A\, d\xi \,. \tag{11.71}$$

Esempio 1: Consideriamo ancora la reazione

$$\mathrm{O_2} \;\rightleftharpoons\; 2\mathrm{O} \,.$$

L'affinità è $A = \mu(\mathrm{O_2}) - 2\mu(\mathrm{O})$. Se $A > 0$, cioè $\mu(\mathrm{O_2}) > 2\mu(\mathrm{O})$, la reazione trasforma $\mathrm{O_2}$ in 2O. Se $A < 0$, cioè $\mu(\mathrm{O_2}) < 2\mu(\mathrm{O})$, la reazione trasforma 2O in $\mathrm{O_2}$.
L'affinità corrisponde alla differenza dei potenziali chimici pesati per i coefficienti stechiometrici.

Esempio 2: Consideriamo una reazione tra gas ideali. Il potenziale chimico di ognuno dei gas è dato dalla (11.58): $\mu_i = RT\,[\phi_i(T) + \ln P + \ln x_i]$. L'affinità è

$$A \;=\; -\sum\nolimits_i \mu_i \nu_i \;=\; RT\left[\ln K(T) - \ln\left(P^{\sum \nu_i} \prod\nolimits_i x_i^{\nu_i}\right)\right] \,,$$

dove $K(T)$ è la costante di equilibrio.

Affinità e produzione di entropia

L'affinità rappresenta una misura quantitativa della tendenza ad avvenire di un processo irreversibile, in analogia con i gradienti di temperatura e di pressione.
La variazione di entropia (11.51)

$$dS = \frac{1}{T}\, dU + \frac{p}{T}\, dV - \sum \frac{\mu_i}{T}\, dn_i \,.$$

per una reazione chimica a T e p costanti può essere espressa come

$$dS \;=\; \frac{1}{T}đQ + n_0\,\frac{A}{T}\,d\xi\,, \tag{11.72}$$

dove $đQ = dU + p\,dV$ è il calore scambiato e A è l'affinità.

Anticipando il linguaggio della Termodinamica dei processi irreversibili (Parte IV), incominciamo a distinguere, nella variazione totale di entropia dS, i contributi dovuti a scambio con l'ambiente dS_e e i contributi dovuti a creazione dS_i. Nella (11.72)

1. $d_eS = đQ/T$ la variazione di entropia del sistema dovuta allo scambio con l'ambiente circostante a seguito del flusso di calore; $d_eS > 0$ oppure $d_eS < 0$ a seconda che la reazione è endotermica oppure esotermica.
2. $d_iS = n_0\,(A/T)\,d\xi$ la variazione dovuta alla creazione di entropia a seguito della reazione chimica irreversibile; $d_iS > 0$ sempre.

Affinità e funzione di Gibbs

Il differenziale della funzione di Gibbs è

$$dG \;=\; dH - T\,dS\,. \tag{11.73}$$

Tenendo conto che a pressione costante $dH = đQ$, e sostituendo nella (11.73) l'espressione di dS data dalla (11.72), si ottiene

$$dG \;=\; -n_0\,A\,d\xi\,. \tag{11.74}$$

La riduzione della funzione di Gibbs $dG < 0$ durante la reazione corrisponde alla creazione di entropia $d_iS > 0$.

Calore ed entropia

In condizioni di equilibrio meccanico e termico il bilancio energetico di un sistema chiuso, secondo il Primo Principio, è

$$dU \;=\; đQ - p\,dV\,. \tag{11.75}$$

D'altra parte il differenziale dell'energia interna (6.8) può essere espresso in funzione dell'affinità A

$$dU \;=\; T\,dS - p\,dV + \sum\nolimits_i \mu_i\,dn_i \;=\; T\,dS - p\,dV - n_0 A\,d\xi\,. \tag{11.76}$$

Dal confronto della (11.76) con la (11.75) si ottiene

$$đQ \;=\; T\,dS - n_0 A\,d\xi\,. \tag{11.77}$$

Ritroviamo il fatto che il calore scambiato corrisponde solo al contributo d_eS della variazione totale di entropia dS del sistema.

11.4.5 Stabilità dell'equilibrio chimico

La condizione di equilibrio della reazione chimica è $\sum \mu_i\nu_i = 0$, ovvero $A = 0$.
Abbiamo già dimostrato al § 9.6 che per un sistema a un componente la stabilità dell'equilibrio chimico implica la condizione sul potenziale chimico

$$\left(\frac{\partial\mu}{\partial n}\right)_{Tp} \geq 0\,. \tag{11.78}$$

Tale condizione può essere generalizzata al caso di una reazione chimica: in presenza di più componenti il potenziale chimico μ della (11.78) va sostituito con $\sum \mu_i\nu_i$, e la deviazione dall'equilibrio è rappresentata, anziché da dn, da $d\xi$. La condizione di stabilità dell'equilibrio diviene perciò

$$\frac{\partial}{\partial\xi}\left[\sum \mu_i\nu_i\right] \geq 0\,, \qquad \text{ovvero} \quad \left(\frac{\partial A}{\partial\xi}\right)_{Tp} \leq 0\,. \tag{11.79}$$

Se ci si trova all'equilibrio $\xi = \xi_e$, una variazione positiva di ξ a T a p costanti comporta una riduzione di A, e viceversa. In altri termini, l'affinità A varia in modo da ricondurre il sistema verso l'equilibrio.
Considerando la funzione di Gibbs (Fig. 11.5), all'equilibrio

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial \xi^2}\right)_{Tp} = -n_0 \left(\frac{\partial A}{\partial \xi}\right)_{Tp} \geq 0\,. \tag{11.80}$$

11.4.6 Termodinamica e cinetica chimica

La trattazione termodinamica si preoccupa di determinare le condizioni di equilibrio; in caso di non equilibrio la termodinamica consente di calcolare l'affinità, cioè la forza che tende a far avvenire la reazione chimica. La termodinamica non si occupa della velocità delle reazioni chimiche. Lo studio della velocità delle reazioni chimiche è oggetto della cinetica chimica.
La reazione va nel verso *reagenti→prodotti* se i prodotti hanno un'energia libera di Gibbs minore dei reagenti. La velocità della reazione dipende dall'entità della barriera di potenziale da superare, detta *energia di attivazione* E_a.
La velocità di una reazione può essere aumentata

a) aumentando la temperatura e quindi riducendo il rapporto E_a/k_BT ;
b) usando sostanze catalizzatrici, che riducono E_a.

Parte III

Equilibri e transizioni di fase

Capitolo 12

Fasi: aspetti fenomenologici

In questo capitolo definiremo i concetti di fase e di equilibrio di fase, e faremo una panoramica introduttiva dei diversi tipi di trasformazioni di fase che possono essere oggetto di trattazione termodinamica.

12.1 Introduzione

Con il termine "fase" si intende una regione macroscopica fisicamente omogenea di una sostanza, nettamente separata da altre eventuali regioni. Fasi diverse di un sistema termodinamico possono differire per il modo in cui si aggregano gli atomi (stato solido, liquido, gassoso), per il modo in cui diversi componenti si mescolano oppure per altre proprietà fisiche (magnetiche, elettriche, etc.)

Il significato del concetto di fase può essere chiarito concretamente facendo alcuni esempi.

Esempio 1: Consideriamo un recipiente chiuso contenente una certa quantità di acqua. Al di sopra dell'acqua è presente una miscela gassosa di aria e vapore acqueo. Il sistema è costituito da due fasi: l'acqua liquida e la miscela gassosa. Si noti che il gas presente in un sistema forma sempre una sola fase, perché tutti i gas componenti sono perfettamente miscibili.

Esempio 2: Versiamo nell'acqua dell'esempio precedente dell'alcool. Poiché l'alcool è perfettamente miscibile con l'acqua, abbiamo ancora due fasi: una fase liquida ed una fase gassosa.

Esempio 3: Versiamo ora nell'acqua del primo esempio qualche goccia di mercurio. Il mercurio non è miscibile con l'acqua. Siamo ora in presenza di tre fasi: due liquide (acqua e mercurio) e una gassosa. Si noti che la fase del mercurio può essere costituita da varie gocce separate disperse sul fondo del recipiente. Una fase non corrisponde necessariamente ad un'unica regione geometrica.

Esempio 4: Introduciamo ora nell'acqua del primo esempio un blocchetto di ghiaccio. Siamo ora in presenza di tre fasi: una solida, una liquida ed una gassosa. È tuttavia probabile che, se attendiamo un tempo sufficientemente lungo, la fase solida sparisca (il ghiaccio fonde). Le tre fasi iniziali non erano quindi in una situazione di equilibrio termodinamico.

L'ultimo esempio introduce il problema dell'equilibrio delle fasi e della trasformazione di una fase in un'altra.

È importante capire in quali condizioni (di pressione, temperatura, eventuali campi elettrico e magnetico, etc) si realizza una ben determinata fase di un sistema, oppure due o più fasi possono coesistere in equilibrio termodinamico.

Altrettanto importante è capire i meccanismi che sottostanno alla transizione da una fase ad un'altra.

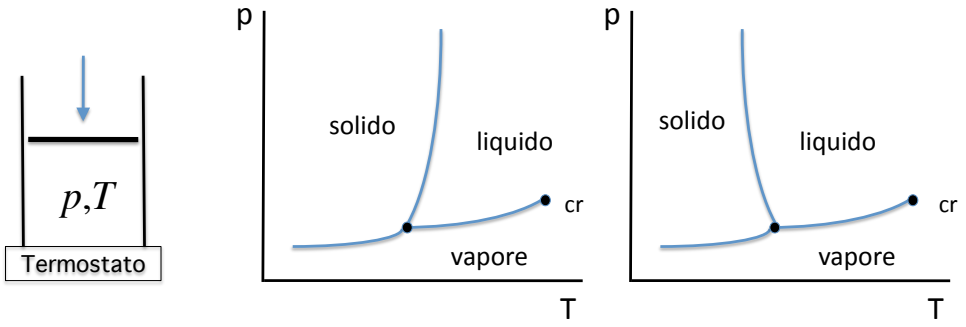

Figura 12.1: Rappresentazione schematica di diagrammi di fase (T, p) per un sistema ad un componente. Le tre regioni (fase solida, liquida, vapore) sono separate dalle curve di coesistenza. La curva di equilibrio liquido–solido può avere pendenza positiva (a sinistra), o, più raramente, negativa (a destra). Le tre curve di coesistenza si incontrano al punto triplo. La curva di coesistenza liquido–vapore si interrompe in corrispondenza del punto critico.

12.2 Sistemi a un componente: stati di aggregazione

Nei sistemi ad un solo componente, una volta nota la quantità totale di materia presente, lo stato termodinamico è interamente definito da due coordinate termodinamiche. In genere si scelgono temperatura e pressione, in quanto più facilmente controllabili in laboratorio e nella pratica quotidiana.

12.2.1 I diagrammi temperatura–pressione

Ad ogni valore di temperatura e pressione corrisponde uno stato di equilibrio; ad ogni stato di equilibrio corrisponde a sua volta una ben definita fase. Gli esempi più semplici di fasi sono dati dai diversi stati di aggregazione della materia, solido, liquido e gassoso.
Tali stati sono bene rappresentati nei diagrammi (T, p), con T in ascissa e p in ordinata.

Nei diagrammi (T, p), il piano è diviso in *regioni monofasiche*, ad esempio corrispondenti a diversi stati di aggregazione. Le diverse fasi si possono distinguere macroscopicamente in base a caratteristiche qualitative (i solidi hanno volume e forma propri, i liquidi hanno solo volume proprio, i gas non hanno né volume né forma propri) oppure quantitative (ad esempio il volume molare v e l'entropia molare s). Le diverse fasi si possono distinguere anche a livello microscopico, cioè in base al modo con cui si organizzano gli atomi, misurabile ad esempio mediante la diffrazione dei raggi X.

Le regioni monofasiche sono separate da *curve di coesistenza*, che individuano i valori (T, p) per i quali due diverse fasi coesistono all'equilibrio. Lungo le curve di coesistenza il sistema si presenta fisicamente separato in due regioni spaziali corrispondenti alle due fasi, con differenti valori di volume molare v ed entropia molare s.

Tre curve di coesistenza si incontrano in un *punto triplo*, che individua la coppia (T, p) per la quale tre diverse fasi coesistono in equilibrio. Al punto triplo, il sistema si presenta fisicamente separato in tre regioni spaziali corrispondenti alle tre fasi.

12.2.2 Gli equilibri solido–liquido–vapore

Per qualsiasi sostanza si individuano almeno tre regioni monofasiche corrispondenti ai tre stati di aggregazione solido, liquido e gassoso (Fig. 12.1). In realtà, lo stato solido può presentare diverse fasi differenti; ci occuperemo più avanti, al § 12.3, di questa ulteriore suddivisione del piano (T, p). Studiamo ora le caratteristiche principali degli equilibri solido–liquido–vapore.

Esistono tre curve di coesistenza, che si incontrano in un *punto triplo* in cui i tre stati solido, liquido e gassoso coesistono all'equilibrio.

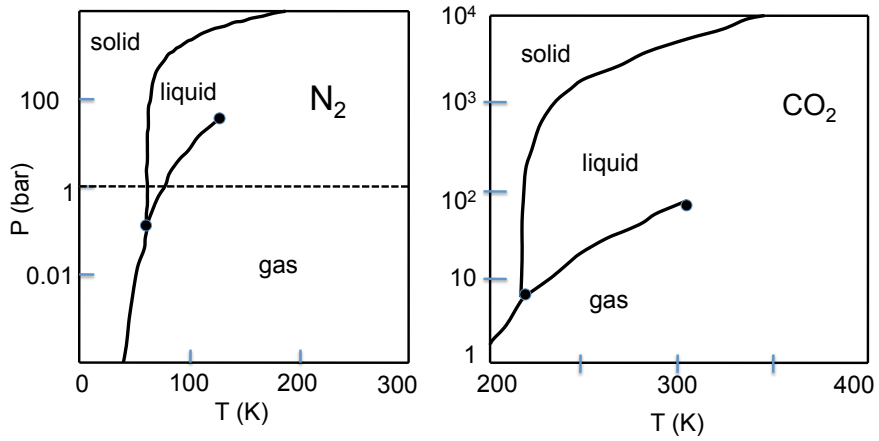

Figura 12.2: Diagrammi di fase dell'azoto N_2 (a sinistra) e del biossido di carbonio CO_2 (a destra).

Le due curve di coesistenza *solido–vapore* e *liquido–vapore* hanno sempre pendenza positiva.

La curva di coesistenza *liquido–vapore* inizia al punto triplo e termina in un *punto critico* (T_c, p_c). È possibile, scegliendo un cammino nel piano Vp che aggiri il punto critico, passare dallo stato liquido allo stato di vapore senza attraversare la curva di coesistenza, quindi senza discontinuità nel volume molare v e nell'entropia molare s; liquido e vapore possono essere considerati come differenti modificazioni di un'unica fase, la fase fluida.
In corrispondenza della curva di coesistenza liquido–vapore il sistema si presenta fisicamente separato in due regioni (liquido e vapore) con differenti valori di volume e entropia molari, v e s. Se ci si sposta lungo la curva di coesistenza verso destra, le differenze tra v e s del liquido e del vapore progressivamente si riducono, annullandosi completamente al punto critico.

La modificazione gassosa della fase fluida viene chiamata vapore per $T < T_c$, cioè quando può coesistere co n la modificazione fluida. Viene chiamata gas per $T > T_c$.
Si parla di fluido supercritico per gli stati con $p > p_c$ e $T > T_c$.
Il vapore in equilibrio con il suo liquido è detto vapore saturo, e la curva di coesistenza è detta curva di saturazione.

La curva di coesistenza *solido–liquido* può avere pendenza sia positiva che negativa:

a) per la gran parte delle sostanze, la curva ha pendenza positiva (Fig. 12.1 a sinistra): come vedremo al Cap. 13, sono sostanze che fondendo si dilatano;
b) per alcune poche sostanze, la curva ha pendenza negativa (Fig. 12.1 a destra); come vedremo al Cap. 13, sono sostanze che fondendo si espandono; il caso più tipico è l'acqua, altri esempi sono Bi, Sb, Ge.

Temperatura e pressione dei punti tripli e dei punti critici di alcune sostanze sono riportati in Tabella 12.1.

Esempi

Vediamo ora alcuni esempi.

Esempio 1: Consideriamo l'azoto, N_2 (Fig. 12.2, a sinistra). Dalla Tabella 12.1 vediamo che la temperatura critica è $T_c = 126.3\,\mathrm{K}$, inferiore alla temperatura ambiente. L'azoto è perciò un gas. Non è possibile liquefare o solidificare l'azoto mantenendolo a temperatura ambiente e facendo solo variare la pressione. Viceversa, se si mantiene l'azoto a pressione ambiente, è possibile passare alla fase liquida e alla fase solida riducendo progressivamente la temperatura. La pressione del punto triplo è inferiore alla pressione ambiente (1.013 bar).

Tabella 12.1: Temperatura e pressione del punto triplo e del punto critico di alcune sostanze.

	Punto triplo		Punto critico	
	T (K)	p (bar)	T (K)	p (bar)
N_2 (azoto)	63.18	0.125	126.3	33.9
CO_2 (biossido di carbonio)	216.55	5.17	304.	74.
H_2O (acqua)	273.16	0.061	647.4	220.

Tabella 12.2: Nomenclatura delle transizioni di fase solido–liquido–gas (incluso lo stato di plasma). La prima colonna indica lo stato di partenza, la prima riga indica lo stato di arrivo.

	Solido	**Liquido**	**Gas**	**Plasma**
Solido	solido-solido	fusione	sublimazione	
Liquido	solidificazione	liquido-liquido	evaporazione	
Gas	deposizione	condensazione		ionizzazione
Plasma			ricombinazione	

Esempio 2: Consideriamo ora il biossido di carbonio (anidride carbonica) CO_2 (Fig. 12.2, a destra). Dalla Tabella 12.1 vediamo che la temperatura critica è $T_c = 304\,\mathrm{K}$, inferiore alla temperatura ambiente. Anche il biossido di carbonio è perciò un gas, e non è possibile liquefarlo a temperatura ambiente facendo solo variare la pressione. Si osservi ora che la pressione del punto triplo, 5.17 bar, è più alta della pressione ambiente; ciò significa che a pressione ambiente non è possibile avere la fase liquida: si ha la diretta trasformazione da gas a solido e viceversa; per tale motivo la fase solida del biossido di carbono è talora chiamata "ghiaccio secco". È utile ricordare che la curva di coesistenza liquido–solido ha pendenza positiva, come nel grafico di Fig. 12.1 a sinistra.

Esempio 3: Consideriamo infine l'acqua H_2O (Fig. 12.4, a sinistra). Dalla Tabella 12.1 vediamo che la temperatura critica è $T_c = 674.4\,\mathrm{K}$, superiore alla temperatura ambiente. La fase gassosa dell'acqua è perciò un vapore. La pressione del punto triplo è inferiore alla pressione ambiente (1.013 bar); se si mantiene l'acqua a pressione ambiente, è possibile passare alla fase liquida e alla fase solida riducendo progressivamente la temperatura. È utile ricordare che la curva di coesistenza liquido–solido ha pendenza negativa, come nel grafico di Fig. 12.1 a destra.

Nomenclatura delle transizioni solido–liquido–vapore

Le transizioni tra i diversi stati di aggregazione della materia vengono generalmente indicate con una terminologia ben assestata, che è stata schematizzata nella Tabella 12.2.
Per completezza, nella tabella si è indicato anche un quarto stato possibile di aggregazione, il gas ionizzato o plasma.

In un diagramma (T, p) tracciamo la retta orizzontale corrispondente alla pressione atmosferica $p = 1.013\,\mathrm{bar}$. L'intersezione della retta con la curva di equilibrio solido–liquido è detta punto di fusione. L'intersezione della retta con la curva di equilibrio liquido–vapore è detta punto di ebollizione.

12.2.3 La transizione critica dei fluidi

Come abbiamo già osservato, la curva di coesistenza liquido–vapore si interrompe bruscamente al punto critico (Fig. 12.1). È utile approfondire il comportamento dei fluidi in prossimità del punto critico, in quanto presenta caratteristiche molto importanti, comuni ad altri fenomeni che incontreremo più avanti.

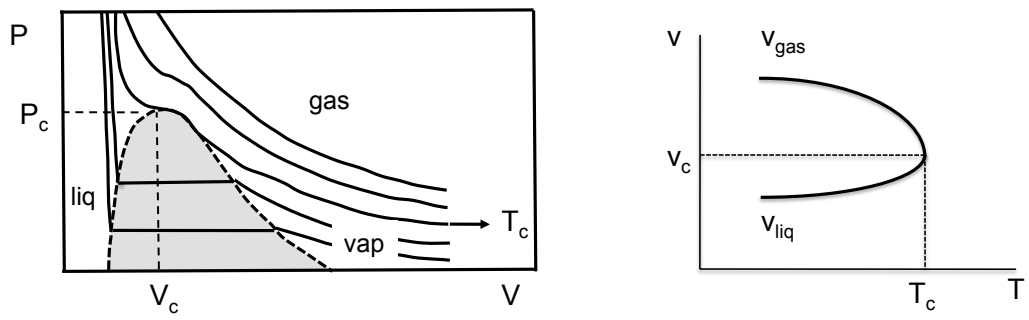

Figura 12.3: A sinistra: isoterme nel piano pV; la zona grigia corrisponde alla coesistenza del liquido con il vapore saturo. A destra: volumi molari della fase liquida v_{liq} e della fase vapore v_{vap} in funzione della temperatura per un sistema con volume molare totate uguale al volume critico v_c.

Consideriamo un punto qualsiasi della curva di coesistenza liquido–vapore: il sistema si presenta fisicamente separato in due regioni (liquido e vapore) con differenti valori di volume e entropia molari, v e s. Il mutuo rapporto di quantità delle due modificazioni, liquido e vapore, può cambiare per assorbimento o cessione di calore senza che vengano modificati temperatura e pressione; il sistema può trovarsi anche tutto liquido oppure tutto vapore, con differenti valori di volume molare, v_l e v_g, ed entropia molare, s_l e s_g.

Al punto critico le differenze tra le due modificazioni liquido e vapore si annullano. In corrispondenza dei valori critici di temperatura e pressione T_{cr} e p_{cr} il sistema assume un ben definito valore di volume molare v_{cr}.

La situazione può essere chiarita per mezzo del grafico di Andrews, che riporta le curve isoterme nel piano (Vp) (Fig. 12.3 a sinistra). I punti sulla curva di coesistenza nel grafico (Tp) corrispondono ai tratti orizzontali delle isoterme di Andrews nella regione racchiusa dalla curva a campana tratteggiata.

Consideriamo ora un sistema vincolato ad avere un volume molare uguale al volume critico v_{cr} (linea tratteggiata verticale nella Fig.. 12.3 a sinistra). Aumentiamo la temperatura spostandoci lungo la curva di coesistenza liquido–vapore verso destra nel grafico (Tp), ovvero verticalmente verso l'alto nel grafico (Vp). Le differenze tra volume molare del liquido e del vapore v_l e v_g e tra entropia molare del liquido e del vapore, s_l e s_g, progressivamente si riducono, e diventano nulle al punto critico (Fig. 12.3 a destra).

Al punto critico si verifica una transizione di fase, tra una situazione in cui coesistono due diverse modificazioni della fase fluida ad una situazione in cui la fase fluida è indifferenziata. La transizione critica avviene senza discontinuità nel volume e nell'entropia molari. È utile fare un grafico dell'andamento in funzione della temperatura, della densità della modificazione liquida e della modificazione vapore al di sotto della temperatura critica. La differenza $\rho_l - \rho_g$ si riduce progressivamente al crescere della temperatura e si annulla per $T = T_c$.

La transizione critica può essere vista come una transizione da una situazione più ordinata (due regioni distinte, liquido e vapore) ad una più disordinata (una sola regione indistinta). La differenza $\rho_l - \rho_g$ viene pertanto chiamata "parametro d'ordine" della transizione.

12.3 Fasi solide

Nel precedente § 12.2 ci siamo occupati delle relazioni tra i tre stati di aggregazione, solido, liquido e gassoso. Focalizziamo ora meglio l'attenzione sullo stato solido. Molte sostanze allo stato solido possono avere strutture cristalline diverse in diverse regioni del piano (T, p); in altri termini, possono esistere diverse fasi solide. Il fenomeno è noto come poli-morfismo o allotropia. Lo studio

delle diverse fasi solide non è sperimentalmente facile, in particolare alle alte pressioni, e alcuni diagrammi di fase sono solo parzialmente noti.

Esempio 1: L'acqua allo stato solido (ghiaccio) presenta un elevato numero di fasi cristalline, che vengono individuate con un numero romano. Alcune di queste fasi sono indicate nel diagramma di Fig. 12.4 a sinistra. La struttura a bassa pressione è detta ghiaccio I. Ad oggi, sono state identificate 14 diverse fasi, da ghiaccio I a ghiaccio XIV.

Esempio 2: Lo stagno (50–Sn) presenta due forme allotropiche alla pressione ambiente:

1. per $T < 13.2°$C la forma stabile è lo stagno α, o stagno grigio: densità $\rho = 5.769$ g/cm^3, elettricamente isolante, fragile, con la struttura cubica del diamante;
2. per $T > 13.2°$C la forma stabile è lo stagno β, o stagno bianco: $\rho = 7.265$ g/cm^3, metallico, malleabile, con struttura tetragonale ($a = b \neq c; \alpha = \beta = \gamma = 90°$).

Le due forme allotropiche differiscono per volume molare e per struttura cristallina. A pressioni elevate, dell'ordine di qualche chilobar, sono state identificate altre due forme allotropiche, denominate δ e γ.

Esempio 3: Un caso particolarmente interessante è rappresentato dal carbonio (6–C). Il carbonio presenta due fasi cristalline, la grafite e il diamante, termodinamicamente stabili in regioni diverse del piano (T, p) (Fig. 12.4 , a destra) e dotate di proprietà fisiche molto differenti.

a) A pressioni relativamente basse, inferiori a qualche decina di chilobar, la fase termodinamicamente stabile del carbonio è la grafite. Nella grafite gli atomi di carbonio si legano in modo forte (legami covalenti) a formare un reticolo planare di anelli esagonali benzenici. I piani così formati si dispongono parallelamente e sono legati debolmente tra loro (legami di Van der Waals). La grafite ha quindi una struttura lamellare, facilmente sfaldabile (è il motivo per cui la si usa nelle matite). La grafite è un buon conduttore elettrico. Recentemente sono divenute oggetto di studio le proprietà meccaniche ed elettriche delle singole strutture planari di carbonio, dette"grafene"
b) A pressioni elevate, la fase termodinamicamente stabile del carbonio è il diamante: gli atomi si legano fortemente tra loro (legami covalenti) in una struttura tridimensionale isotropa; ogni atomo è legato a quattro primi vicini disposti ai vertici di un tetraedro. Il diamante ha elevata durezza ed è un buon isolante elettrico.

Il polimorfismo è generalmente considerato caratteristica peculiare dei solidi cristallini. Recentemente si è avuta evidenza sperimentale che anche alcuni liquidi, o in genere sostanze amorfe, cioè prive di ordine cristallino, possono presentare differenti fasi quando sono sottoposti ad elevate pressioni. Si parla in tale caso di "poli-amorfismo".
Poiché nei liquidi e negli amorfi non c'è comunque ordine cristallino a lungo raggio, le differenze tra le diverse fasi riguardano l'ordine a corto o a medio raggio; può ad esempio variare il numero di coordinazione, cioè il numero medio di atomi primi vicini.

12.4 Fasi metastabili e sistemi fuori equilibrio

I diagrammi di fase individuano le regioni del piano (T, p) in cui le differenti possibili fasi sono in equilibrio termodinamico. Come si determina operativamente se un sistema è in equilibrio termodinamico? Come vedremo meglio al Capitolo 13, la fase di equilibrio stabile per una determinata coppia di valori (T, p) è quella che presenta il valore minimo dell'energia libera di Gibbs G.
Nella realtà alcuni sistemi possono assumere e mantenere anche indefinitamente nel tempo stati che non corrispondono al minimo della funzione di Gibbs. Si può trattare di fasi metastabili, cioè stati di equilibrio che corrispondono ad un minimo relativo ma non assoluto della funzione di Gibbs, oppure anche di stati lontani dall'equilibrio termodinamico.

Esempio 1: Un esempio classico è il *carbonio*, le cui due fasi, grafite e diamante, sono già state considerate più sopra. Come mostra la Fig. 12.4 (a destra), la fase termodinamicamente stabile del carbonio a temperatura e pressione ambiente è la grafite. Tuttavia è ben noto

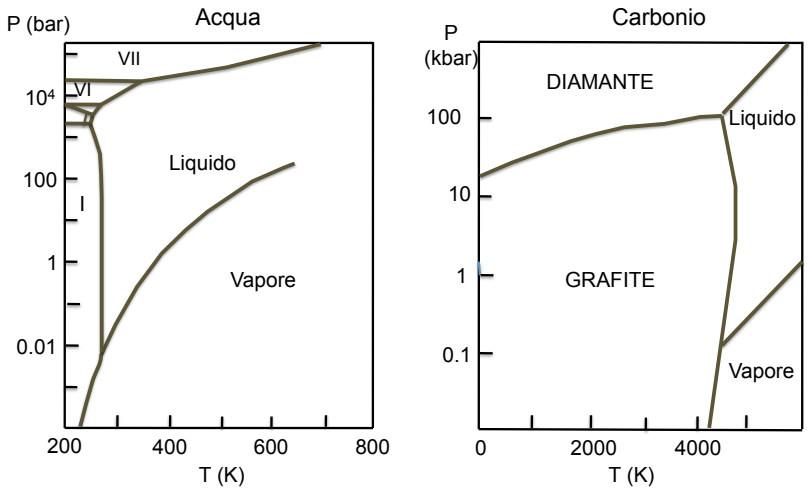

Figura 12.4: Esempi di polimorfismo delle fasi solide. A sinistra l'acqua: le diverse fasi solide sono contrassegnate da numeri romani. A destra il carbonio; il diagramma è approssimato, ma mette bene in luce la differenza tra le fasi del diamante e della grafite.

che è possibile trovare e mantenere all'ambiente anche la forma del diamante, nonostante la funzione di Gibbs del diamante abbia un valore superiore alla funzione di Gibbs della grafite. La fase del diamante si è formata in natura in condizioni geologiche di elevate pressioni ed è rimasta poi congelata anche a pressioni più basse, in una condizione di equilibrio metastabile. La transizione alla fase stabile, la grafite, potrebbe avvenire solo mediante un riaggiustamento della struttura atomica, che richiederebbe il superamento di una elevata barriera di energia potenziale; si tratta infatti di rompere legami covalenti relativamente forti per ricrearne altri di forma differente.

Esempio 2: Un altro esempio interessante è fornito dallo *stagno*. Come abbiamo visto, la fase termodinamicamente stabile a pressione e temperatura ambiente è lo stagno bianco (β). Tuttavia, al di sotto di 13.2°C la fase stabile è lo stagno grigio (α). Se la fase β viene raffreddata al di sotto di 13.2°C, si avrà una lenta conversione alla fase α, un fenomeno noto come peste dello stagno che viene favorito da impurità di alluminio e zinco presenti nel metallo: per impedire questa trasformazione vengono aggiunte allo stagno puro piccole quantità di antimonio e bismuto che riescono a bloccare la cinetica di trasformazione.

Questi esempi mettono in evidenza l'importanza degli aspetti cinetici a livello microscopico nel raggiungimento dell'equilibrio termodinamico dei solidi. Nei gas e nei liquidi le fasi instabili sono poco durevoli, a causa della elevata mobilità delle molecole. Nei solidi le fasi metastabili o instabili possono invece durare a lungo nel tempo.

Una famiglia di materiali molto interessanti è rappresentata dai vetri, o più in generale dai materiali non-cristallini solidi, che sono sistemi la cui struttura è bloccata in una situazione di non equilibrio termodinamico a causa della elevata viscosità. I vetri si formano quando un liquido è raffreddato in modo sufficientemente veloce da impedire la formazione di una struttura cristallina regolare. La velocità di raffreddamento dipende dal tipo di sostanza: nei sistemi dotati di legami covalenti, unità strutturali relativamente rigide formate da pochi atomi si formano già nel liquido, e richiedono un tempo relativamente lungo per riorientarsi e ricollegarsi a formare una struttura cristallina a lungo raggio; nei metalli invece il legame tra primi vicini non è direzionale, e la struttura cristallina si forma velocemente.
Ad esempio, l'ossido di boro B_2O_3 si trova quasi unicamente allo stato vetroso; le unità strutturali sono triangoli con al centro il boro e l'ossigeno ai vertici; i triangoli a loro volta si organizzano in anelli disposti a caso nello spazio. La forma cristallina del B_2O_3 può essere ottenuta con difficoltà,

sottoponendo il vetro ad un lungo periodo di riscaldamento: l'alta temperatura favorisce la cinetica del riaggiustamento delle unità strutturali.
All'estremo opposto si trovano i metalli. Vetri metallici si possono ottenere solo sotto forma di leghe a due o più componenti e mediante raffreddamenti veloci, talora dell'ordine delle centinaia o migliaia di Kelvin al secondo. La presenza di più specie atomiche nella lega rende più lenta la cinetica e favorisce la formazione del vetro.

Va infine ricordato che negli ultimi anni si sono progressivamente affermate le tecniche di produzione di materiali solidi mediante deposizione atomo per atomo di una o più sostanze su un opportuno substrato. Tali tecniche possono dare origine a sistemi in situazioni di non equilibrio se la temperatura del substrato di deposizione è sufficientemente bassa da bloccare gli atomi nella posizione del substrato su cui sono casualmente arrivati, impedendo il raggiungimento di un ordine cristallino.
Quando invece la temperatura del substrato è sufficientemente elevata e si forma un film monocristallino, si parla di crescita epitassiale.

12.5 Sistemi a un componente: altre transizioni di fase

Nella trattazione precedente abbiamo considerato gli equilibri e le transizioni di fase in relazione alla struttura atomica, cioè al modo in cui gli atomi si aggregano tra di loro.
Esistono però anche molti tipi di equilibri e transizioni di fase che coinvolgono altre proprietà fisiche, elettriche, magnetiche, etc. Talora le variazioni di queste ulteriori proprietà fisiche si accompagnano comunque a variazioni strutturali, in altri casi la struttura geometrica a livello atomico resta invariata.
Qui sotto presenteremo in modo molto sintetico alcuni esempi significativi.
Si noti che molte delle transizioni di fase che vedremo sono studiate in funzione della temperatura a pressione costante (la pressione ambiente). Solo raramente si sono studiati anche gli effetti di pressione.
Si noti anche che in molti casi è necessario tenere in conto proprietà elettriche, magnetiche, di viscosità, etc. che richiedono l'introduzione di nuove coordinate termodinamiche rispetto a temperatura e pressione.

12.5.1 La transizione superionica

La conducibilità elettrica dovuta al movimento degli ioni (positivi e negativi) è ben nota nei liquidi, in particolare nei sali fusi. Esistono tuttavia anche alcuni cristalli che al di sopra di una certa temperatura presentano conducibilità elettrica dovuta al movimento di ioni. L'esempio probabilmente più importante è rappresentato dallo ioduro d'argento (AgI).
Al di sotto della temperatura $T = 410\,\mathrm{K}$ l'AgI si trova nella fase β non conduttrice: la struttura cristallina è di tipo esagonale (struttura della wurtzite), ogni atomo di iodio è circondato da 4 atomi di argento e viceversa.
Al di sopra di $T = 410\,\mathrm{K}$ l'AgI si trova nella fase α, in cui gli ioni iodio I^- costituiscono un reticolo cristallino a simmetria cubica a corpo centrato, mentre gli ioni Ag^+ sono dotati di elevatà mobilità e possono dare origine ad una corrente elettrica di intensità paragonabile a quella del sale fuso. Per questo motivo, l'AgI in fase α è detto conduttore "superionico".
La transizione superionica dell'AgI a $T = 410\,\mathrm{K}$ è caratterizzata sia dalla brusca variazione delle proprietà di conduzione elettrica, sia dalla brusca variazione di struttura cristallina, con variazione discontinua del volume molare v e dell'entropia molare s.

12.5.2 La transizione superfluida dell'elio liquido

Il diagramma di fase dell'elio (isotopo 4) nel piano (T, p) è differente da quello delle altre sostanze (Fig. 12.5). Non esiste un punto triplo solido–liquido–vapore. Per solidificare l'elio è necessario

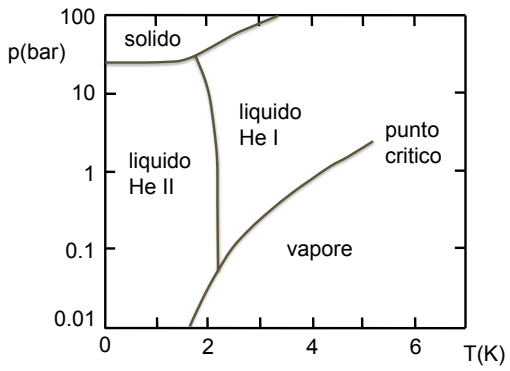

Figura 12.5: Diagramma di fase dell'He (isotopo 4).

applicare una pressione di almeno 25 bar; a pressioni così elevate non c'è fase vapore. Fase solida e fase vapore non possono mai coesistere.
L'impossibilità di solidificare l'elio 4 a pressione ordinaria è dovuto al fatto che l'energia di punto zero, legata alle vibrazioni atomiche, è maggiore dell'energia di legame (dell'ordine di 0.001 eV), dovuta alle deboli forze di Van der Waals
Ci interessa qui soprattutto osservare che esistono due fasi liquide, denominate rispettivamente He I e He II. La fase He II di bassa temperatura è detta superfluida, ed è caratterizzata da valori estremamente bassi di viscosità, oltre che da altre peculiari proprietà, tra le quali l'espansione termica negativa e una conducibilità termica molto elevata. Varie altre proprietà inusuali rendono l'elio superfluido oggetto di grande interesse scientifico.
Anche la transizione tra la fase I e la fase II superfluida dell'elio liquido, come la transizione critica nei fluidi normali, avviene senza discontinuità nel volume molare e nell'entropia molare.
Il diagramma di fase della Fig. 12.5 evidenzia la presenza di due punti tripli.

12.5.3 La transizioni ordine-disordine nella lega CuZn

Gli ottoni sono leghe Cu–Zn con varie possibili composizioni (Fig. 12.8). Fissiamo qui l'attenzione sulla composizione stechiometrica CuZn (50% rame, 50% zinco). Non è una composizione di interesse pratico, ma presenta una caratteristica fisica particolarmente importante per la classificazione delle transizioni di fase.
La struttura cristallografica della lega stechiometrica CuZn è cubica a corpo centrato, formata dall'interpenetrazione di due sottoreticoli cubici semplici: ogni punto del sottoreticolo A è al centro di un cubo del sottoreticolo B.
A temperature molto basse ognuno dei due sottoreticoli è occupato da atomi di specie diversa: il sottoreticolo A da atomi di rame, il sottoreticolo B da atomi di zinco (Fig. 12.6, a sinistra). Al crescere della temperatura i due sottoreticoli si disordinano progressivamente, atomi di rame possono occupare siti del sottoreticolo B ed atomi di zinco possono occupare siti del sottoreticolo A. Alla temperatura $T_c = 733\,\mathrm{K}$ il cristallo è completamente disordinato, e per $T > T_c$ un generico sito di ognuno dei due sottoreticoli ha uguale probabilità di essere occupato da un atomo di rame o da un atomo di zinco (Fig. 12.6, a destra).
La transizione di fase viene detta *ordine–disordine*. Si noti la somiglianza con la transizione critica dei fluidi. La redistribuzione degli atomi a partire dalla fase perfettamente ordinata a bassa temperatura alla fase perfettamente disordinata per $T \geq T_c$ avviene in modo graduale, senza brusche variazioni. Anche in questo caso è possibile definire un "parametro d'ordine" che si annulla progressivamente man mano che la temperatura di transizione viene raggiunta dal basso. Si scelga uno dei due sotto-reticoli, e siano w_{Cu} e w_{Zn} rispettivamente i numeri di atomi di rame e di zinco presenti nel sottoreticolo. Il parametro d'ordine è

$$\eta \;=\; \frac{|w_{\mathrm{Cu}} - w_{\mathrm{Zn}}|}{w_{\mathrm{Cu}} + w_{\mathrm{Zn}}}\,. \tag{12.1}$$

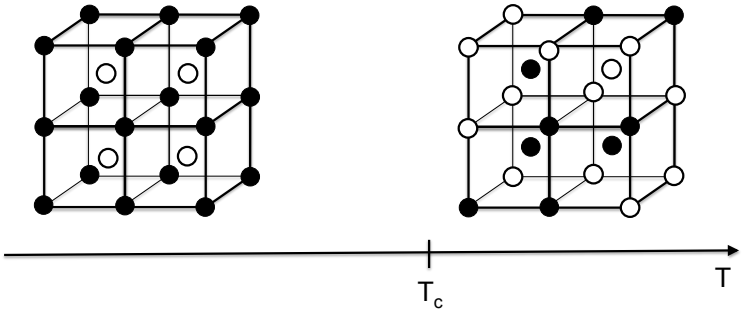

Figura 12.6: Transizione ordine-disordine nella lega CuZn. I pallini bianchi e neri rappresentano le due specie atomiche.

Al di sopra della temperatura di transizione la probabilità di trovare rame è uguale alla probabilità di trovare zinco, per cui $\eta = 0$. A temperature sufficientemente basse tutti i punti del sottoreticolo saranno occupati da una sola specie atomica, e $\eta \to 1$.

12.5.4 La transizione ferromagnetica

Nel Capitolo 4 abbiamo introdotto i materiali *paramagnetici*, i quali, se immersi in un campo magnetico esterno, presentano una magnetizzazione proporzionale al campo stesso. La magnetizzazione è dovuta all'effetto di orientazione di dipoli magnetici permanenti di dimensioni atomiche o molecolari già presenti nel materiale.
I materiali *ferromagnetici* possono presentare magnetizzazione permanente, cioè indipendente dalla presenza di un campo magnetico esterno. In assenza di campo magnetico esterno, il sistema si divide in tante regioni geometriche, i domini magnetici, ciascuna caratterizzata dall'orientazione dei dipoli magnetici elementari in una determinata direzione.
Senza entrare nei dettagli del fenomeno e della sua origine fisica, ci limitiamo qui a considerare solo alcuni aspetti rilevanti dal punto di vista termodinamico. Per fissare le idee, supponiamo che la magnetizzazione spontanea possa avvenire solo nei due versi (*up* e *down*) di una ben definita direzione. Supponiamo anche che non ci sia campo magnetico esterno.
A bassa temperatura ogni dominio è fortemente magnetizzato in uno dei due versi; l'inversione del verso di magnetizzazione rappresenta una transizione di fase dalle caratteristiche simili alla transizione tra due diversi stati di aggregazione; la variazione del verso di magnetizzazione sostituisce qui la variazione del volume molare; nel caso del ferromagnetismo non c'è però variazione di entropia.
Al crescere della temperatura la magnetizzazione dei domini si riduce progressivamente, e alla temperatura T_c, detta temperatura di Curie, si annulla del tutto. Per $T > T_c$ il sistema è paramagnetico, cioè può magnetizzarsi solo per applicazione di un campo magnetico esterno. La transizione di fase da ferromagnetismo a paramagnetismo avviene alla temperatura T_c in modo continuo, senza brusche variazioni. La transizione ferro–para magnetica è simile alla transizione critica dei fluidi: il parametro d'ordine è il modulo della magnetizzazione in campo nullo.
Ferro (Fe) e cobalto (Co) sono due materiali ferromagnetici; le loro temperature di Curie sono rispettivamente $T_c = 1043\,\mathrm{K}$ e $T_c = 1388\,\mathrm{K}$.

12.5.5 La transizione ferroelettrica

Alcuni materiali presentano polarizzazione elettrica permanente al di sotto di una temperatura T_c, mentre sono non polarizzati al di sopra di T_c. Per analogia con il caso del ferromagnetismo, questi materiali sono chiamati ferroelettrici.
Il prototipo dei materiali ferroelettrici è il titanato di bario, $BaTiO_3$. Ad alta temperatura, $T > T_c$, $BaTiO_3$, come molti altri ferroelettrici, ha la struttura cubica della perovskite; lo ione Ti^+ è circondato da un ottaedro regolare di sei ioni O^-; a loro volta gli ioni ossigeno occupano i centri

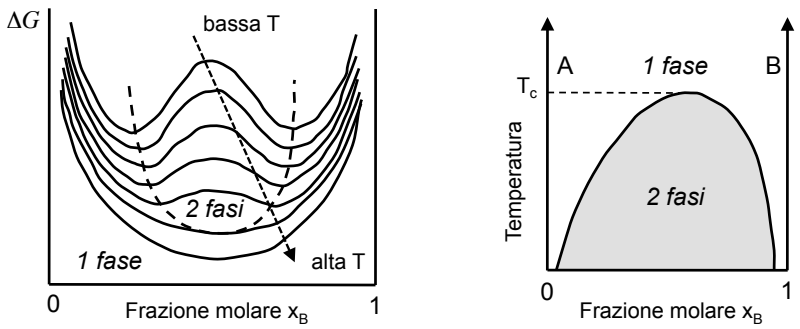

Figura 12.7: Miscele fluida binaria AB con contributo positivo di entalpia di mescolamento. A sinistra: variazione della funzione di Gibbs ΔG in funzione della composizione a varie temperature (temperature basse in alto, temperature alte in basso); la curva tratteggiata isola la regione bifasica. A sinistra: diagramma di fase (xT) a pressione costante; regioni monofasica (P=1) e bifasica (P=2).

delle facce di un cubo ai cui vertici stanno gli ioni Ba. In questa configurazione il sistema non presenta momento di dipolo elettrico.
A bassa temperatura, $T \ll T_c$, lo ione Ti^+ è traslato rispetto alla gabbia degli ioni O^-, dando origine ad un momento di dipolo elettrico locale; lo spostamento degli ioni titanio riduce la simmetria del cristallo da cubica a tetragonale, e fa assumere al materiale un momento di dipolo elettrico permanente.
Al crescere della temperatura lo spostamento dello ione Ti^+ rispetto al centro della gabbia degli ioni O^- si riduce progressivamente, fino ad annullarsi completamente alla temperatura $T_c = 120°C$.
Anche la transizione ferroelettrica è simile alla transizione critica dei fluidi; il parametro d'ordine è la polarizzazione elettrica.

12.6 Sistemi a più componenti

Un campo molto vasto di interesse scientifico e tecnologico è rappresentato dagli equilibri di fase di sistemi costituiti da due o più componenti. Oltre alla temperatura e alla pressione, lo stato termodinamico è definito anche dalle percentuali molari dei diversi componenti. Si tratta di vedere se e come i diversi componenti si mescolano e si organizzano, al variare non solo della temperatura e della pressione, ma anche dei loro rapporti di quantità.
La rappresentazione grafica diviene più complessa che nel caso di sistemi ad un solo componente. Per sistemi a due componenti, ad esempio, sono frequenti i grafici che riportano in ascissa la percentuale di uno dei due componenti e in ordinata la temperatura, supponendo costante la pressione al valore ambientale (Fig. 12.7 a destra).
Vediamo prima un caso particolarmente semplice, una miscela fluida a due componenti, poi il caso più complesso della una lega metallica Cu–Zn.

12.6.1 Miscele fluide binarie

Consideriamo una miscela di due componenti A e B allo stato fluido (tipicamente liquido). La composizione della miscela è individuata dalla frazione molare di uno dei due componenti, ad esempio $x_A = n_A/n$; ovviamente $x_B = 1 - x_A$.

Se le forze di interazione tra le coppie $A - B$, $A - A$ e $B - B$ sono uguali, la miscela viene detta *miscela ideale*. Per una miscela fluida ideale la variazione della funzione di Gibbs dovuta al mescolamento ha la stessa espressione (11.28) dei gas ideali, che abbiamo introdotto al § 11.2:

$$\Delta G \;=\; RT\,(n_A \ln x_A + n_B \ln x_B) \;=\; nRT\,(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) \;<\; 0\,. \qquad (12.2)$$

Il mescolamento riduce l'energia libera di Gibbs.

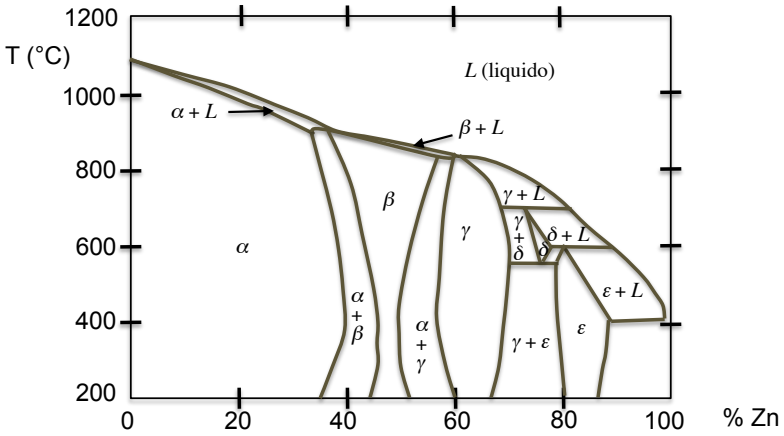

Figura 12.8: Diagramma di fase dell'ottone (lega CuZn) a pressione atmosferica in funzione della composizione (asse orizzontale, % Zn) e della temperatura (asse verticale).

Le *miscele reali* sono formate da molecole per le quali le interazioni $A-A$, $A-B$ e $B-B$ sono differenti. Ciò comporta che il contributo entalpico ΔH alla variazione $\Delta G = \Delta H - T\,\Delta S$ possa essere significativo. In particolare, se il mescolamento provoca variazioni grandi e positive dell'entalpia (perché la forza di attrazione della coppie $A-B$ è significativamente più debole della forza di attrazione delle coppie $A-A$ o $B-B$) la variazione della funzione di Gibbs può essere positiva, $\Delta G = \Delta H - T\Delta S > 0$, per temperature sufficientemente basse. In tal caso il mescolamento è energeticamente sfavorito. In taluni casi il mescolamento può essere caratterizzato anche da una variazione di entropia negativa (dovuta all'organizzazione molecolare).
Questo tipo di comportamento è visualizzato dal grafico dell'energia libera di Gibbs dovuta al mescolamento ΔG in funzione della concentrazione x_A (Fig. 12.7 a sinistra). Ad alte temperature il grafico ha sempre la concavità verso l'alto. Per temperature sufficientemente basse la curva $G(x_A)$ presenta due minimi in corrispondenza di due valori x_A^α e x_A^β. In questo caso, nell'intervallo intermedio $x_A^\alpha < x_A < x_A^\beta$ la funzione G presenta un massimo. Per la miscela è più conveniente energeticamente, nell'intervallo $x_A^\alpha < x_A < x_A^\beta$, dividersi in due fasi distinte, una ricca in A, l'altra ricca in B.
Il diagramma di fase corrispondente (Fig. 12.7 a destra) mostra due regioni. Al di fuori della curva a cupola si ha una sola fase omogenea. Al disotto della curva a cupola il sistema si divide in due fasi, una ricca in A, l'altra ricca in B.
È interessante osservare la somiglianza tra la coesistenza delle due fasi fluide nella miscela AB qui considerata e la coesistenza di liquido e vapore lungo la linea di coesistenza delle sostanze pure.
Anche in questo caso, al crescere della temperatura la larghezza dell'intervallo $x_A^\alpha < x_A < x_A^\beta$ si riduce progressivamente, fino ad annullarsi alla temperatura critica T_c, in corrispondenza di una composizione critica.
È un altro esempio di fenomeno critico, caratterizzato da un parametro d'ordine

$$\eta \;=\; x_A^\alpha - x_A^\beta\,. \tag{12.3}$$

12.6.2 Leghe solide binarie

Un semplice esempio di lega binaria solida è rappresentato dall'ottone, lega formata da rame Cu e zinco Zn. Il diagramma di fase della lega Cu–Zn è mostrato in Fig. 12.8.
Al variare della temperatura e della composizione si possono formare varie fasi: la fase liquida ad alta temperatura, oppure singole fasi cristalline di differente struttura $(\alpha, \beta, \gamma, \delta)$. Si noti anche la possibilità di compresenza di due fasi, entrambe cristalline oppure una cristallina e una liquida.

Capitolo 13

Aspetti termodinamici di equilibri e transizioni di fase

In questo capitolo vogliamo studiare le condizioni termodinamiche per l'equilibrio di fase dei sistemi ad un componente. Inizieremo considerando il problema dell'equilibrio e delle transizioni solido–liquido–vapore per poi passare a considerare i fenomeni critici.

13.1 Equilibri di fase e funzione di Gibbs

Le coordinate indipendenti utili per descrivere gli equilibri di fase solido–liquido–vapore sono la temperatura e la pressione. Il potenziale termodinamico più adatto è pertanto la funzione di Gibbs $G(T, P, \{n_i\})$.

13.1.1 Equilibri di fase e potenziali chimici

Come abbiamo visto al § 8.4, la condizione di equilibrio per un sistema mantenuto a temperatura T e pressione p costanti è

$$dG \;=\; \sum\nolimits_i \mu_i \, dn_i \;=\; 0\,, \tag{13.1}$$

dove $\mu_i = g_i$ sono i potenziali chimici, che corrispondono alle funzioni di Gibbs molari.
Se consideriamo l'equilibrio tra diverse fasi $\alpha, \beta, \gamma, \ldots$ di una medesima sostanza in un sistema chiuso, la (13.1) diviene

$$dG \;=\; \mu_\alpha \, dn_\alpha + \mu_\beta \, dn_\beta + \mu_\gamma \, dn_\gamma + \cdots \;=\; 0\,. \tag{13.2}$$

Le variazioni dn_i non sono indipendenti, perché il numero totale di moli della sostanza non cambia in seguito a variazioni di fase, cosicché

$$\sum\nolimits_i dn_i = 0\,. \tag{13.3}$$

Il problema di minimo (13.2) vincolato dalla (13.3) può essere risolto con il metodo generale dei moltiplicatori di Lagrange:

$$\sum\nolimits_i \mu_i \, dn_i + \xi \sum\nolimits_i dn_i \;=\; \sum\nolimits_i (\mu_i - \xi) \, dn_i \;=\; 0\,, \tag{13.4}$$

dove ξ è il moltiplicatore di Lagrange. Poiché ora le variazioni dn_i nella (13.4) sono indipendenti, e quindi arbitrarie, la (13.4) è soddisfatta per

$$\mu_i \;=\; \xi \qquad (\forall i)\,. \tag{13.5}$$

In altri termini, all'equilibrio i potenziali chimici di tuttte le fasi presenti sono uguali:

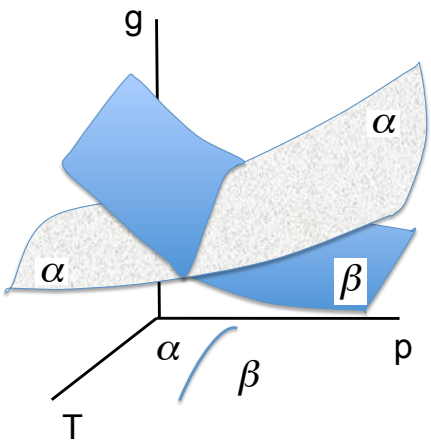

Figura 13.1: Rappresentazione schematica di due superfici g_α e g_β relative a due fasi α e β nello spazio tridimensionale (T, p, g) e loro proiezione nel piano (T, p). Le due superfici si intersecano in una curva di coesistenza.

$$\boxed{\mu_\alpha = \mu_\beta = \mu_\gamma = \cdots} \qquad \text{ovvero} \qquad \boxed{g_\alpha = g_\beta = g_\gamma = \cdots} \tag{13.6}$$

Nel seguito, riferendoci ad una singola fase, useremo indifferentemente i simbolo del potenziale chimico μ o della funzione di Gibbs molare $g = G/n$.

Nota: Si noti che nel caso delle reazioni chimiche (Capitolo 11) la (13.1) è sempre vera, ma la (13.3) non è verificata.

13.1.2 Diagrammi di fase e funzione di Gibbs

Le proprietà termodinamiche di un sistema ad un componente sono descrivibili mediante un grafico tridimensionale i cui tre assi riportano i valori di temperatura T, pressione p e funzione di Gibbs molare g (Fig. 13.1).

In linea di principio, ad ogni fase $(\alpha, \beta, \gamma, \ldots)$ del sistema si può associare una funzione $g(T, p)$. In corrispondenza, avremo per ogni fase una superficie nello spazio (T, p, g): $g_\alpha(T, p), g_\beta(T, p), g_\gamma(T, p)$. etc. Il calcolo esatto delle funzioni $g(T, p)$ non è sempre semplice, e non ce ne occuperemo qui; come vedremo, è sufficiente considerare gli andamenti qualitativi per ottenere informazioni significative. Per ogni valore di temperatura e pressione (T, p), la fase termodinamicamente stabile è caratterizzata dal valore più basso della funzione di Gibbs molare (potenziale chimico) $\mu(T, p) = g(T, p)$.

Per semplificare i disegni, è pratica comune proiettare le superfici $g(T, p)$ sul piano (T, p), ottenendo i grafici del tipo di quelli di Fig. 12.1. Le diverse zone corrispondono a regioni in cui la funzione $g(T, p)$ di una data fase è minore delle funzioni $g(T, p)$ delle altre fasi. Le linee di coesistenza sono la proiezione delle intersezioni tra diverse superfici $g(T, p)$: in corrispondenza si ha $g_\alpha = g_\beta$. Al punto triplo $g_\alpha = g_\beta = g_\gamma$.

Vogliamo ora studiare alcune proprietà generali della funzione $g(T, p)$. Preliminarmente, ricordiamo che per un sistema chiuso ad un solo componente vale la forma differenziale

$$dg \;=\; -s\,dT \;+\; v\,dp\,. \tag{13.7}$$

13.1.3 Dipendenza di g dalla temperatura

Fissiamo un valore di pressione p e studiamo la dipendenza della funzione di Gibbs molare g dalla temperatura T, partendo dalla fase solida per finire alla fase gassosa (Fig. 13.2, in alto a sinistra).

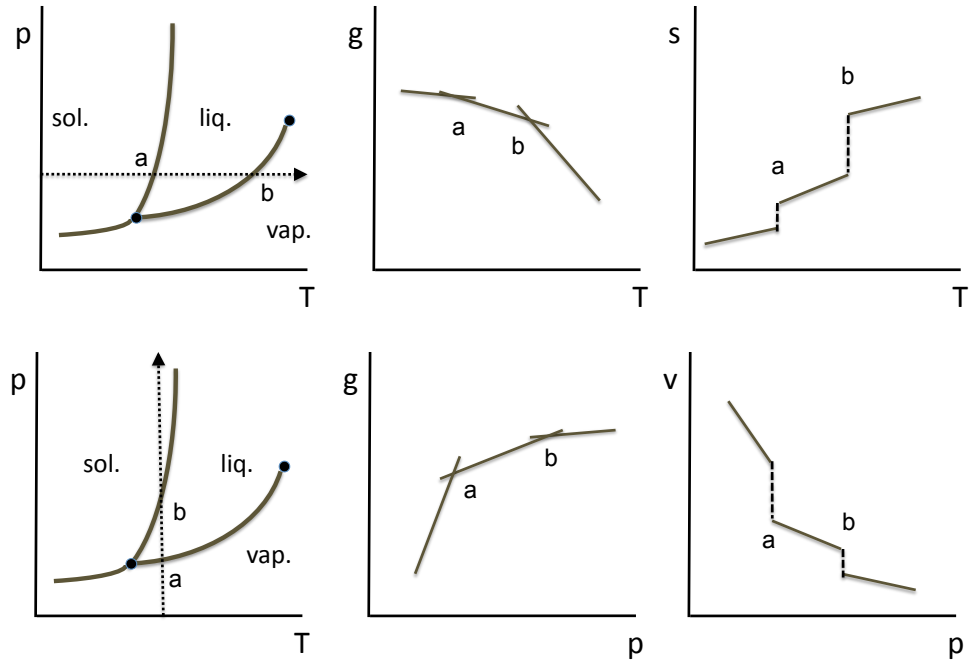

Figura 13.2: Funzione di Gibbs molare g e transizioni di fase. A sinistra i grafici (T, p). Al centro la dipendenza di g dalla temperatura (in alto) e dalla pressione (in basso). A destra dipendenza dell'entriopia molare dalla temperatura (in alto) e dipendenza del volume molare dalla pressione (in basso).

Per ogni fase possiamo determinare alcune caratteristiche generali della funzione $g(T)$ (Fig. 13.2, in alto al centro). A partire dalla forma differenziale (13.1) possiamo calcolare le derivate prima e seconda di g rispetto a T:

$$\left(\frac{\partial g}{\partial T}\right)_p = -s < 0\,, \qquad \left(\frac{\partial^2 g}{\partial T^2}\right)_p = -\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_p = -\frac{c_p}{T} < 0\,. \tag{13.8}$$

La definizione statistica di entropia assicura che il valore di s è positivo. La curva $g(T)$ a pressione costante ha quindi pendenza negativa e concavità rivolta verso il basso per tutte le fasi. Il valore assoluto della pendenza è dato dall'entropia molare s, e cresce al crescere della temperatura all'interno di ogni fase.
Nei punti di coesistenza di due fasi α e β le due curve $g_\alpha(T)$ e $g_\beta(T)$ si incontrano: la funzione di Gibbs molare g è continua, $g_\alpha = g_\beta$. La sua derivata prima, cioè l'entropia molare, varia in modo discontinuo, perché le diverse fasi hanno entropie molari differenti nei punti di equilibrio: $s_{\text{sol}} < s_{\text{liq}}$ e $s_{\text{liq}} < s_{\text{gas}}$.
È utile a questo punto fare il grafico dell'entropia molare s in funzione di T (Fig. 13.2, in alto a destra). All'interno di ogni fase, l'entropia molare s cresce con T; la sua derivata prima corrisponde a c_p/T, dove c_p è il calore specifico a pressione costante. Nei punti di equilibrio tra due fasi si ha una variazione discontinua Δs, cui corrisponde una divergenza della derivata prima. La variazione finita di entropia moltiplicata per la temperatura è l'entalpia molare della trasformazione di fase, $\Delta h_{\text{tra}} = T\Delta s$ (spesso chiamata calore latente della trasformazione).

13.1.4 Dipendenza di g dalla pressione

Fissiamo ora un valore di temperatura T e studiamo la dipendenza della funzione di Gibbs molare g dalla pressione p. Per fissare le idee, consideriamo un sistema in cui la curva di coesistenza solido–liquido ha pendenza positiva; partiamo dalla fase gassosa a bassa pressione per finire alla fase solida ad alta pressione (Fig. 13.2, in basso a sinistra).

Per ogni fase possiamo determinare alcune caratteristiche generali della funzione $g(p)$ (Fig. 13.2, in basso al centro). A partire dalla forma differenziale (13.7) possiamo calcolare le derivate prima e seconda di g rispetto a p:

$$\left(\frac{\partial g}{\partial p}\right)_T = v > 0\,, \qquad \left(\frac{\partial^2 g}{\partial p^2}\right)_T = \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T = -v\chi_T < 0\,. \tag{13.9}$$

La curva $g(p)$ a temperatura costante ha quindi pendenza positiva e concavità rivolta verso il basso per tutte le fasi. La pendenza è data dal volume molare v, e diminuisce al crescere della pressione all'interno di ogni fase.
Nei punti di equilibrio tra due diverse fasi, la funzione di Gibbs molare g è continua, $g_\alpha = g_\beta$; la derivata prima, cioè il volume molare, varia in modo discontinuo, $v_{\rm gas} > v_{\rm liq}$ e $v_{\rm liq} > s_{\rm sol}$.
È utile a questo punto fare il grafico del volume molare v in funzione di T (Fig. 13.2, in basso a destra). All'interno di ogni fase, v diminuisce al crescere di p: la derivata corrisponde a $-v\chi_T$. Alle transizioni di fase si ha una variazione discontinua Δv: la compressibilità isoterma χ_T diverge.

(?) Si studi il caso in cui la curva di coesistenza solido-liquido ha pendenza negativa (ad esempio l'acqua).

13.2 Regola delle fasi di Gibbs

Come abbiamo visto, il diagramma di fase di una sostanza pura (un solo componente) è caratterizzato da regioni monofasiche, linee di coesistenza bi-fasiche e punti tripli. Ci si può chiedere: è possibile che esistano regioni estese di coesistenza di due o più fasi, oppure linee di coesistenza di tre fasi oppure punti quadrupli ? Il problema può essere generalizzato al caso di sistemi a più componenti (si rivedano gli esempi del § 12.6).
Una risposta generale al problema è data dalla regola delle fasi di Gibbs, che stabilisce il numero di variabili libere f di un sistema termodinamico come differenza tra il numero di variabili disponibili e il numero di equazioni di vincolo:

$$\text{(variabili libere)} \;=\; \text{(variabili disponibili)} \;-\; \text{(vincoli)}\,. \tag{13.10}$$

Vediamo prima la regola delle fasi per un sistema ad un solo componente, per poi generalizzarla al caso di più componenti.

Sistemi a un componente

Per un sistema ad un solo componente la regola delle fasi è:

$$f \;=\; 2-(\phi-1) \qquad \text{cioè} \qquad \boxed{f \;=\; 3-\phi} \tag{13.11}$$

dove nella prima equazione:

→ 2 è il numero di variabili disponibili per il caso di un solo componente, tipicamente T e p,
→ ϕ è il numero di fasi compresenti,
→ $\phi - 1$ è il numero di vincoli, dati dalle equazioni di equilibrio:

- se c'è una sola fase, non ci sono vincoli alle variabili T e p, per cui $\phi - 1 = 1 - 1 = 0$,
- se sono presenti due fasi in equilibrio, l'equazione $g_\alpha = g_\beta$ rappresenta un vincolo, $\phi - 1 = 2 - 1 = 1$,
- se sono presenti tre fasi in equilibrio (punto triplo), le equazioni $g_\alpha = g_\beta = g_\gamma$ rappresentano due vincoli, $\phi - 1 = 3 - 1 = 2$

È chiaro dalla (13.11) che

- se è presente una sola fase ($\phi = 1$) allora ci sono $f = 2$ variabili libere, T e p;

- se sono presenti due fasi ($\phi = 2$) allora c'è una sola variabile libera: T e p sono vincolate tra di loro su una linea di coesistenza;
- se sono presenti tre fasi ($\phi = 3$) allora non ci sono variabili libere, T e p assumono i valori del punto triplo.
- non c'è possibilità di avere 4 o più fasi compresenti all'equilibrio.

Sistemi a più componenti

Consideriamo ora un sistema con c componenti (in cui comunque non avvengano reazioni chimiche). Ad esempio, la lega Cu–Zn della Fig. 12.8 ha $c = 2$ componenti.
Indichiamo sempre con ϕ il numero di fasi compresenti.

Il numero di *variabili disponibili* è $2 + c\phi$:

→ 2 variabili sono T e p,
→ $c\phi$ sono i valori di concentrazione dei c componenti in ciascuna delle ϕ fasi.

Esempio: Consideriamo ancora la lega Cu–Zn della Fig. 12.8:
in una regione monofasica ($\phi = 1$) le $c\phi = 2$ variabili sono le due concentrazioni di Cu e Zn,
lungo una linea di confine tra due regioni monofasiche ($\phi = 2$) le $c\phi = 4$ variabili sono le concentrazioni di Cu e Zn in ciascuna delle due fasi in equilibrio.

Il numero di *vincoli* è $c(\phi - 1) + \phi$:

→ $c(\phi - 1)$ sono le equazioni che per ciascuno dei c componenti uguagliano i potenziali chimici delle ϕ fasi coesistenti,
→ ϕ sono le equazioni che per ognuna delle fasi stabiliscono che la somme delle percentuali dei vari componenti deve essere 100.

Esempio: Consideriamo sempre la lega Cu–Zn della Fig. 12.8:
in una regione monofasica, $\phi = 1$ e $2(\phi - 1) = 0$,
lungo una linea di confine tra due regioni monofasiche, $\phi = 2$ e $2(\phi - 1) = 2$.

I gradi di libertà f sono la differenza tra numero di variabili disponibili e numero di vincoli; facendo la differenza si ottiene la regola delle fasi per un sistema a più componenti:

$$f \;=\; 2 + c\phi - c(\phi - 1) - \phi\,, \quad \text{cioè} \quad \boxed{f = 2 + c - \phi} \tag{13.12}$$

Evidentemente per un sistema ad un componente ($c = 1$) la (13.12) si riduce alla (13.11).

Esempio: Per la lega Cu–Zn della Fig. 12.8 la regola delle fasi è $f = 4 - \phi$:
in una regione monofasica $f = 3$: possono variare indipendentemente temperature, pressione e concentrazione relativa;
lungo una linea di coesistenza, $f = 2$: solo due variabili possono variare indipendentemente, la terza è univocamente determinata dal valore delle altre due.

13.3 Curve di coesistenza: equazione di Clausius–Clapeyron

Nel precedente § 13.1 abbiamo considerato separatamente la dipendenza di g da T e da p. Nella pratica è molto spesso importante considerare gli effetti congiunti di temperatura e pressione sugli equilibri di fase. Incominciamo con un esempio importante, la dipendenza dalla pressione delle temperature di fusione e di ebollizione.

13.3.1 Dipendenza dalla pressione dei punti di fusione e di ebollizione

Riprendiamo in considerazione la dipendenza della funzione g dalla temperatura per un valore costante di pressione p (Fig. 13.3).

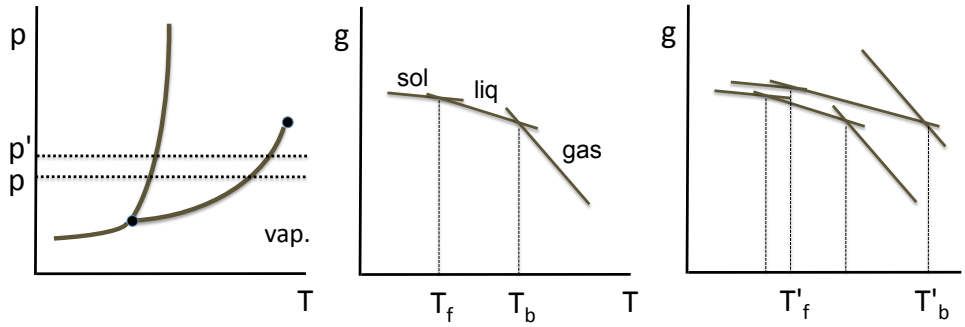

Figura 13.3: Dipendenza dalla pressione dei punti di fusione e di ebollizione. A sinistra: diagramma (Tp) con le due isobare p e p'. Al centro, la funzione $g(T)$ alla pressione p con i punti di fusione T_f e di ebollizione T_b. A destra: variazione della funzione $g(T)$ al variare della pressione da p a p' e nuovi punti di fusione T'_f e di ebollizione T'_b .

La temperatura di equilibrio tra la fase solida e la fase liquida è detta punto di fusione T_f alla pressione p. La temperatura di equilibrio tra la fase liquida e la fase gassosa è detta punto di ebollizione T_b alla pressione p.
Aumentiamo ora la pressione dal valore p al valore p'. Il corrispondente aumento di g per ogni valore di temperatura dipende, secondo la (13.9), dal volume molare v. Il volume molare della fase gassosa è molto maggiore del volume molare della fase liquida (ovviamente purché non siamo vicini al punto critico); pertanto la temperatura di ebollizione cresce in modo significativo al crescere della temperatura (Fig. 13.3, a destra). Il volume molare della fase liquida è generalmente maggiore del volume molare della fase solida, e la temperaura di fusione cresce al crescere della pressione. (Fanno ovviamente eccezione sostanze come l'acqua, per le quali la fase solida ha volume molare maggiore della fase liquida).

13.3.2 Equazione di Clausius–Clapeyron

Vogliamo ora trovare un'espressione quantitativa generale per la relazione tra temperatura e pressione nel caso di equilibrio tra due fasi.
Come abbiamo visto, in un punto qualsiasi della curva di coesistenza tra due fasi α e β la funzione di Gibbs assume lo stesso valore per le due fasi: $g_\alpha = g_\beta$. Se facciamo uno spostamento infinitesimo (dT, dp) lungo la curva, le funzioni di Gibbs nel nuovo punto avranno ancora lo stesso valore per le due fasi: $g_\alpha + dg_\alpha = g_\beta + dg_\beta$. Pertanto le variazioni di g per le due fasi sono uguali:

$$\left[\begin{array}{l} g_\alpha = g_\beta \\ g_\alpha + dg_\alpha = g_\beta + dg_\beta \end{array}\right] \qquad \Rightarrow \qquad dg_\alpha = dg_\beta \,. \tag{13.13}$$

Sostituiamo i due differenziali della (13.13) con l'espressione (13.7):

$$-s_\alpha dT + v_\alpha dp \;=\; -s_\beta dT + v_\beta dp \,, \tag{13.14}$$

da cui

$$[v_\alpha - v_\beta]\, dp \;=\; [s_\alpha - s_\beta]\, dT \,, \tag{13.15}$$

ed infine

$$\boxed{\frac{dp}{dT} \;=\; \frac{s_\alpha - s_\beta}{v_\alpha - v_\beta}} \tag{13.16}$$

La (13.16), nota come equazione di Clausius–Clapeyron, collega la pendenza della curva di coesistenza tra le due fasi α e β al rapporto tra la differenza di entropia molare e la differenza di volume molare.

Può essere utile un'espressione alternativa dell'equazione di Clausius–Clapeyron. Poiché la trasformazione di fase avviene a pressione costante, la variazione di entropia molare è collegata al calore scambiato a pressione costante, cioè alla variazione di entalpia molare: $h_\alpha - h_\beta = T(s_\alpha - s_\beta)$. Pertanto

$$\boxed{\frac{dp}{dT} = \frac{h_\alpha - h_\beta}{T\,(v_\alpha - v_\beta)}} \tag{13.17}$$

La variazione di entalpia molare $\Delta h = h_\alpha - h_\beta$ è il calore latente (molare) della transizione.

13.3.3 Equilibrio solido–liquido

Per la curva di coesistenza solido–liquido la (13.17) diviene

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta h_{\text{fus}}}{T\,\Delta v_{\text{fus}}}\,, \tag{13.18}$$

dove

- l'entalpia di fusione $\Delta h_{\text{fus}} = h_{\text{liq}} - h_{\text{sol}}$ è sempre positiva,
- la variazione di volume molare $\Delta v_{\text{fus}} = v_{\text{liq}} - v_{\text{sol}}$ è
  - positiva per la gran parte delle sostanze, per cui $dp/dT > 0$,
  - negativa per alcune poche sostanze, tra cui l'acqua, per cui $dp/dT < 0$.

Esempio: Consideriamo l'acqua. A $T \simeq 273$ K e pressione atmosferica,

$$\Delta h_{\text{fus}} = 6.01 \text{ kJ/mol}\,, \qquad \Delta v_{\text{fus}} = -1.7 \text{ cm}^3/\text{mol}\,,$$

per cui

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta h_{\text{fus}}}{T\Delta v_{\text{fus}}} \simeq -1.28 \times 10^7 \text{ Pa/K} = -1.28 \times 10^2 \text{ bar/K}\,.$$

Si valuti la pendenza della curva di coesistenza in prossimità di $T = 273$ K.
Può essere interessante considerare l'entalpia molare di fusione in termini di energia media per molecola. Ricordando che 1 eV = 1.6×10^{19} J, l'entalpia di fusione $\Delta h_{\text{fus}} = 6.01$ kJ/mol corrisponde a circa 0.16 eV/molecola.

13.3.4 Equilibrio liquido–vapore

Per la curva di coesistenza liquido–vapore la (13.17) diviene

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta h_{\text{eva}}}{T\,\Delta v_{\text{eva}}}\,, \tag{13.19}$$

dove sia l'entalpia molare di evaporazione Δh_{eva} che il volume molare di evaporazione Δv_{eva} sono positivi.
La (13.19) può essere semplificata se

- si considera che il volume molare del vapore v_{gas} è generalmente molto maggiore di quello del liquido v_{liq} (se si è sufficientemente lontani dal punto critico), per cui si può sostituisce $\Delta v_{\text{eva}} \simeq v_{\text{gas}}$
- si approssima il vapore con il gas ideale, per cui $v_{\text{gas}} \simeq RT/p$,

per cui

$$\frac{dp}{dT} \simeq \frac{\Delta h_{\text{eva}}}{RT^2}\,p\,, \quad \text{ovvero} \quad \boxed{\frac{d\ln p}{dT} \simeq \frac{\Delta h_{\text{eva}}}{RT^2}} \tag{13.20}$$

Esempio: Consideriamo ancora l'acqua. A $T \simeq 373$ K e $p = 1$ bar,

$$\Delta h_{\text{eva}} = 40.66 \text{ kJ/mol}\,,$$

per cui, facendo uso della (13.20), si trova

$$\frac{dp}{dT} = 3.51 \times 10^{-2} \text{ bar/K}\,.$$

Si noti che il valore della pendenza della curva di coesistenza liquido–vapore a 373 K è minore del valore assoluto della pendenza della curva di coesistenza solido–liquido, nonostante l'entalpia molare di vaporizzazione sia maggiore dell'entalpia molare di fusione. Ciò è dovuto al fatto che la differenza tra volume molare del gas e del liquido è molto maggiore della differenza tra volume molare del liquido e del solido.
Può essere interessante anche in questo caso considerare l'entalpia molare di vaporizzazione in termini di energia media per molecola. Ricordando che 1 eV = 1.6×10^{19} J, l'entalpia di vaporizzazione $\Delta h_{\text{fus}} = 46.66$ kJ/mol corrisponde a circa 1.24 eV/molecola.

Torneremo più in dettaglio, al Capitolo 14, sulla curva di coesistenza liquido-vapore.

13.4 Classificazione delle transizioni di fase

13.4.1 Transizioni del primo ordine

Come abbiamo visto al § 13.1, le transizioni di fase solido–liquido–vapore sono caratterizzate dalle seguenti proprietà della funzione di Gibbs (si riveda la Fig. 13.2):

- la pendenza della funzione g subisce una brusca variazione;
- le derivate prime della funzione di Gibbs, s e v, subiscono una discontinuità,
- le derivate seconde della funzione di Gibbs, cioè le funzioni risposta c_p, β, χ_T, divergono senza preavviso in corrispondenza della transizione di fase.

Vengono dette transizioni di fase del primo ordine tutte le transizioni per le quali sono discontinue le derivate prime della funzione di Gibbs.
È del primo ordine, ad esempio, la transizione superionica che abbiamo visto al § 12.5, in cui peraltro la variazione delle proprietà di conduzione elettrica è accompagnata da una modifica della struttura cristallina.

La denominazione "transizioni del primo ordine" è storicamente giustificata dal fatto che in passato si era creduto di poter classificare tutte le transizioni di fase in relazione al grado della derivata di g per il quale si verifica la prima discontinuità.

13.4.2 Transizioni continue

Esistono molte transizioni di fase che non rientrano nella fenomenologia delle transizioni del primo ordine. Ad esempio (§ 12.5), la transizione critica nei fluidi, la transizione ordine-disordine nelle leghe binarie, la transizione ferromagnetica, la transizione ferroelettrica, la transizione superfluida nell'elio liquido sono caratterizzate dalle seguenti proprietà:

- la pendenza della funzione g non subisce variazioni brusche;
- le derivate prime della funzione di Gibbs sono continue,
- il calore specifico presenta, in prossimità della temperatura di transizione, un andamento assimilabile alla forma della lettera greca lambda (λ); c'è una specie di preavviso della transizione già all'interno delle regioni monofasiche.

Poiché le derivate prime della funzione di Gibbs sono continue, queste transizioni di fase vengono generalmente indicate con il nome collettivo di "transizioni continue". Talora si usa anche, seppure impropriamente, la dizione "transizione di ordine superiore".
Si noti che in molti casi la trattazione termodinamica richiede l'introduzione di nuove coordinate (campi elettrici, campi magnetici, etc.), per cui le derivate della funzione di Gibbs vanno considerate anche rispetto a coordinate diverse da temperatura e pressione.

Parametri d'ordine

Una caratteristica comune alle transizioni di fase continue è la possibilità di individuare una grandezza, detta parametro d'ordine, diversa da zero nella fase a bassa temperatura, uguale a zero nella fase ad alta temperatura. Nella fase a bassa temperatura il parametro d'ordine riduce progressivamente il suo valore man mano che la temperatura si avvicina alla temperatura di transizione, e diviene zero alla temperatura di transizione.
Facciamo alcuni esempi.

1. Nella *transizione critica dei fluidi*, come abbiamo già visto un possibile parametro d'ordine è la differenza tra le densità del liquido e la densità del vapore, $\rho_l - \rho_v$. In genere si preferisce utilizzare il rapporto normalizzato
$$\frac{\rho_l - \rho_v}{\rho_c}\,, \tag{13.21}$$
dove ρ_c è la densità al punto critico. Il parametro d'ordine si annulla al punto critico, dove le due modificazioni della fase fluida si confondono.
Il parametro d'ordine (13.21) è una quantità scalare.

2. Nella *transizione ferromagnetica* il parametro d'ordine è la magnetizzazione totale $\vec{M}$ di un dominio a campo magnetico esterno nullo ($\vec{\mathcal{H}} = 0$). La magnetizzazione M diminuisce al crescere della temperatura e si annulla alla temperatura di Curie T_c.
In questo caso il parametro d'ordine è una quantità vettoriale.

Il parametro d'ordine può essere uno scalare, un vettore, un tensore, un numero complesso, o un'altra quantità.

Esponenti critici

Un'ulteriore caratteristica delle transizioni continue è la possibilità di descrivere in modo analiticamente semplice e simile la dipendenza dalla temperatura in prossimità della transizione di varie grandezze, quali il parametro d'ordine e le funzioni risposta.
L'avvicinamento alla temperatura critica è descritto dal parametro adimensionale
$$\epsilon \;=\; \frac{T - T_c}{T_c}\,. \tag{13.22}$$
Ovviamente $\epsilon < 0$ per $T < T_c$, $\epsilon > 0$ per $T > T_c$.
L'andamento sperimentale della grandezza di interesse (parametro d'ordine o funzione risposta) è generalmente interpretabile per mezzo di semplici funzioni del tipo
$$f(\epsilon) \;=\; A\,\epsilon^{\lambda} \tag{13.23}$$
oppure più complicate
$$f(\epsilon) \;=\; A\,\epsilon^{\lambda}\,[1 + Be^{y}\,\ldots] \tag{13.24}$$
L'esponente λ che compare nelle (13.23) e (13.24) è detto esponente critico.
Facciamo alcuni esempi.

1. Nella *transizione critica dei fluidi*, l'andamento del parametro d'ordine segue una legge esponenziale (13.23), con esponente critico simile per molti fluidi:
$$\frac{\rho_l - \rho_v}{\rho_c} \propto\; (-\epsilon)^{\beta}\,, \qquad \beta \simeq \frac{1}{3} \tag{13.25}$$
Interessante è anche l'andamento del calore specifico a volume costante, che è differente a seconda che T_c sia vvicinata dal basso o dall'alto, ma risponde comunque ad una legge del tipo (13.23):
$$c_v \;=\; (-\epsilon)^{-\alpha'}\,, \qquad c_v \;=\; (\epsilon)^{-\alpha}\,, \qquad (0 \le \alpha, \alpha' \le 0.2)\,. \tag{13.26}$$

2. Anche nella *transizione ferromagnetica* il parametro d'ordine, cioè la magnetizzazione totale M, segue una legge esponenziale (13.23):

$$M \propto (-\epsilon)^{\beta}, \qquad \beta \simeq \frac{1}{3}. \tag{13.27}$$

La parametrizzazione del comportamento delle diverse grandezze (parametro d'ordine e funzioni risposta) in termini di un andamento esponenziale ha varie applicazioni:

- L'eventuale scoperta che sistemi differenti presentano esponenti critici simili stimola la ricerca di una trattazione unitaria (ad esempio in termini di leggi degli stati corrispondenti).
- La capacità di prevedere i valori corretti degli esponenti critici è un test di validità per le trattazioni teoriche delle transizioni di fase.
- Considerazioni termodinamiche o statistiche di carattere generale possono portare a relazioni che collegano tra di loro i valori di diversi esponenti critici.

13.4.3 Considerazioni di simmetria

Le transizioni di fase sono generalmente collegabili a variazioni di simmetria. In genere la fase ad alta temperatura è più simmetrica della fase a bassa temperatura. Si usa spesso la locuzione "rottura di simmetria", intendendo il passaggio da una fase a simmetria maggiore ad una fase a simmetria minore.
Senza entrare in ulteriori dettagli, facciamo alcuni esempi:

- Le transizioni vapore–solido e liquido–solido sono caratterizzate da una rottura della simmetria traslazionale; lo stato fluido (liquido o vapore) è più simmetrico, rispetto alle operazioni di traslazione, dello stato cristallino.
- La transizione liquido–vapore non comporta alcuna variazione di simmetria; ciò concorda con il fatto che liquido e vapore non sono altro che due diverse modificazioni della stessa fase fluida.
- La transizione ferromagnetica comporta una rottura della simmetria rotazionale; nella fase paramagnetica (ad alta temperatura) il sistema è isotropo, mentre al di sotto della temperatura di Curie T_c viene privilegiata la direzione di magnetizzazione.

Nelle transizioni del primo ordine la variazione di simmetria avviene in modo discontinuo; non c'è connessione tra le simmetrie delle due fasi. Nelle transizioni continue la variazione di simmetria avviene in modo continuo, ed è descritta dalla variazione del parametro d'ordine.

13.5 Stabilità dell'equilibrio e transizioni di fase

Al § 9.6 abbiamo preso in considerazione il problema della stabilità dell'equilibrio termodinamico e abbiamo visto come, per i sistemi isolati, la condizione di stabilità implichi la presenza di vincoli sui valori di alcune funzioni risposta; in particolare, devono essere positivi i calori specifici e le compressibilità: $c_v \geq 0, \chi_T \geq 0$.
Vogliamo ora tornare sull'argomento da un'angolazione un po' diversa, particolarmente adatta a studiare la stabilità dell'equilibrio termodinamico delle fasi.

13.5.1 Stabilità nelle diverse rappresentazioni

Rappresentazione dell'entropia

Il Postulato III del § 5.3 afferma che l'entropia S è una funzione monotòna crescente dell'energia interna U. La condizione di stabilità implica che la funzione $S(U)$ deve avere la concavità rivolta verso il basso. Ciò corrisponde al fatto che il calore specifico dev'essere positivo, come abbiamo visto al § 9.6.

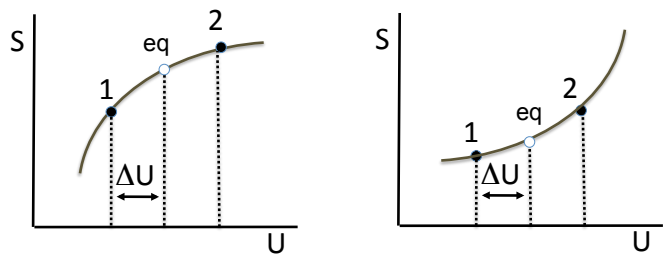

Figura 13.4: A sinistra: per garantire la stabilità dell'equilibrio, la funzione $S(U)$ deve essere concava. A destra: se la funzione fosse convesssa non ci sarebbe equilibrio stabile.

Per vederlo in modo alternativo e più intuitivo, consideriamo un sistema isolato, diviso in due sottosistemi identici separati da una parete diatermica, e studiamo l'effetto di una fluttuazione che trasferisce una quantità di energia ΔU dal sottosistema 1 al sottosistema 2 (Fig. 13.4).
L'equilibrio è stabile se il trasferimento di energia da 1 a 2 provoca una riduzione di S, per cui il sistema è indotto a tornare spontaneamente allo stato di equilibrio riportando l'entropia al valore massimo. Ciò richiede che la curva $S(U)$ sia concava, abbia cioè concavità rivolta verso il basso (Fig. 13.4, a sinistra).
Se la curva $S(U)$ fosse convessa (concavità rivolta verso l'alto), la fluttuazione porterebbe il sistema in uno stato di entropia maggiore, e non ci sarebbe la tendenza a ripristinare lo stato iniziale (Fig. 13.4, a destra).
Analogo ragionamento si può fare per la funzione $S(V)$ e più in generale per la superficie $S(U, V)$. Le condizioni di stabilità locale sono

$$\frac{\partial^2 S}{\partial U^2} \leq 0\,, \qquad \frac{\partial^2 S}{\partial V^2} \leq 0\,. \tag{13.28}$$

Rappresentazione dell'energia

Nella rappresentazione dell'energia è facile verificare che la stabilità dell'equilibrio richiede che la superficie $U(S, V)$ sia convessa (concavità verso l'alto) sia rispetto a S che rispetto a V. Le condizioni di stabilità locale sono

$$\frac{\partial^2 U}{\partial S^2} \geq 0\,, \qquad \frac{\partial^2 U}{\partial V^2} \geq 0\,. \tag{13.29}$$

Consideriamo ora la funzione di Helmholtz $F = U - TS$. Ricordando che $c_v \geq 0, \chi_T \geq 0$, si verifica facilmente che le condizioni di stabilità sono

$$\frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \leq 0\,, \qquad \frac{\partial^2 F}{\partial V^2} \geq 0\,: \tag{13.30}$$

La funzione $F(T, V)$ è concava rispetto a T, convessa rispetto a V.
Consideriamo infine la funzione di Gibbs $G = F + pV$. Si verifica facilmente che le condizioni di stabilità sono

$$\frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \leq 0\,, \qquad \frac{\partial^2 G}{\partial p^2} \leq 0\,: \tag{13.31}$$

La funzione $G(T, p)$ è concava sia rispetto a T che rispetto a p (si riveda, in proposito, la Fig. 13.2, al centro) .
Riassumendo, la condizione di stabilità nella rappresentazione dell'energia implica

- concavità rispetto alle variabili intensive T e p,
- convessità rispetto alle variabili estensive S e V.

Focalizzeremo ora l'attenzione sulle proprietà della funzione di Gibbs in alcuni casi concreti: miscele fluide binarie, diagrammi di stato delle sostanze pure, equilibrio liquido–vapore. Introdurremo infine la teoria di Ginburg–Landau per le transizioni continue.

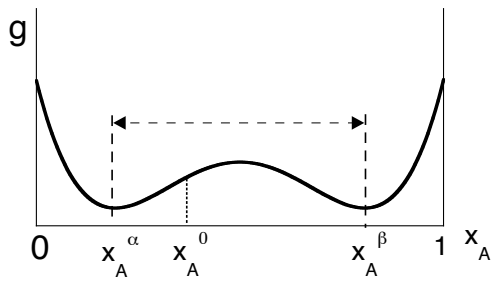

Figura 13.5: Funzione di Gibbs molare per una miscela fluida reale AB nel caso in cui a basse temperature l'entalpia di mescolamento sia grande e positiva. In ascissa la concentrazione x_A.

13.5.2 Miscele fluide

Consideriamo le miscele binarie fluide AB introdotte al §12.6. Come abbiamo visto, se il mescolamento provoca variazioni grandi e positive dell'entalpia, per temperature sufficientemente basse la curva $g(x_A)$ presenta due minimi in corrispondenza di due valori x_A^α e x_A^β (Fig. 13.5). Per una miscela caratterizzata da una concentrazione x_A^0 inclusa nell'intervallo $x_A^\alpha < x_A < x_A^\beta$, è più conveniente energeticamente dividersi in due fasi distinte, una ricca in A, di concentrazione x_A^β, l'altra ricca in B, di concentrazione x_A^α.
I due minimi di g per $x_A = x_A^\alpha$ e $x_A = x_A^\beta$ corrispondono a due situazioni di equilibrio termodinamico stabile. Eventuali fluttuazioni locali di concentrazione provocano un aumento di g e sono quindi costrette a rientrare.
All'equilibrio, g è convessa rispetto alla variabile $x_A = n_A/n$ (n_A è una coordinata estensiva).

13.5.3 Transizioni di fase del primo ordine

Consideriamo ora il diagramma di fase Tp di una sostanza pura (Fig. 13.6), e fissiamo l'attenzione sui tre punti 1, 2 e 3 lungo un'isobara. In ognuno dei tre punti temperatura T e pressione p sono fisse. Il sistema può tuttavia subire fluttuazioni locali o globali di volume molare v e di entropia molare s.
È utile considerare g in funzione del volume molare v per i tre punti (grafici analoghi si possono fare in funzione dell'entropia molare s). Nel punto 1 g è minima in corrispondenza del volume molare del liquido; la situazione è di equilibrio stabile. Nel punto 2 (coesistenza liquido–vapore) si hanno due minimi equivalenti di g, in corrispondenza del volume molare del liquido e del vapore. Lo scambio di calore con l'ambiente provoca lo spostamento progressivo del sistema da un minimo

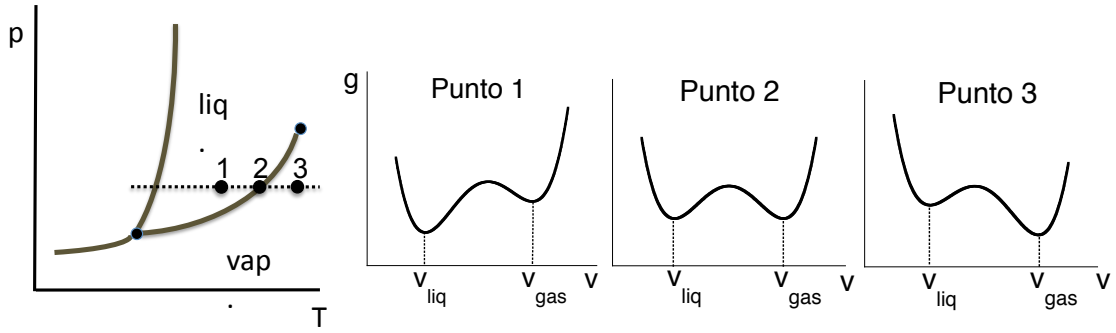

Figura 13.6: Transizione liquido–vapore. I tre grafici a destra mostrano l'energia libera molare di Gibbs g in funzione del volume molare nei tre punti 1, 2 e 3 del grafico a sinistra.

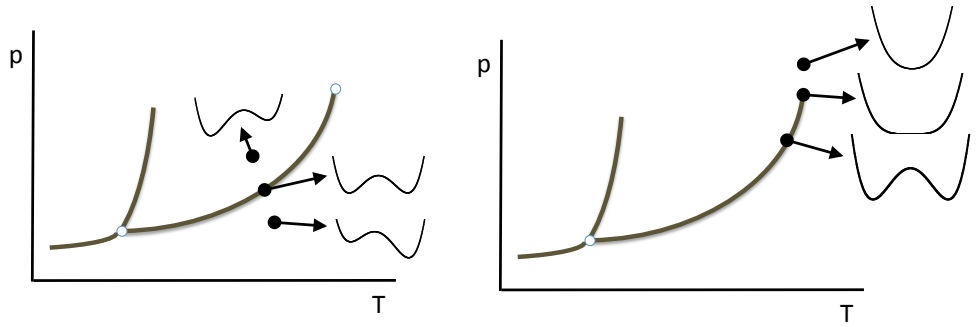

Figura 13.7: A sinistra: transizione del primo ordine liquido–vapore. A destra: transizione critica dei fluidi. I grafici inseriti rappresentano la funzione di Gibbs molare in funzione del volume molare.

all'altro. Nel punto 3, g è minima in corrispondenza del volume molare del vapore; la situazione è di equilibrio stabile.

13.5.4 Transizioni continue, teoria di Ginzburg–Landau

La teoria termodinamica classica di Ginzburg-Landau consente un'interpretazione fenomenologica delle transizioni continue. L'accordo qualitativo con l'andamento sperimentale è buono, quello quantitativo meno.

Idea base

L'idea base è rappresentata in Fig. 13.7 per la transizione critica nei fluidi.
Nel grafico di sinistra è mostrato schematicamente l'andamento della funzione di Gibbs molare g in funzione del volume molare v per la transizione del primo ordine liquido–vapore (si riveda in proposito la Fig. 13.6).
Nel grafico di destra l'andamento della funzione di Gibbs molare g in funzione del volume molare v viene seguito lungo la curva di coesistenza liquido–vapore fino al punto critico ed oltre. I due minimi della funzione $g(v)$ progressivamente si avvicinano fino a fondersi al punto critico, dando origine ad una buca piatta, che oltre il punto critico si restringe. La buca piatta al punto critico corrisponde fisicamente a larghe fluttuazioni del volume molare.

Formulazione analitica

Consideriamo un sistema fluido vincolato ad avere un volume molare uguale al volume critico, $v = v_c$, ed innalziamo la sua temperatura rimanendo sulla curva di coesistenza liquido–vapore (Fig. 13.7, a destra). Al crescere della temperatura i due minimi della funzione $g(v)$ si avvicinano fino a coincidere alla temperatura critica T_c. Per $T \geq T_c$ la curva $g(v)$ ha un solo minimo.
La situazione può essere descritta, anziché in funzione dei volumi molari delle due fasi, in termini della loro differenza, per mezzo di un parametro d'ordine, ad esempio

$$\eta = \frac{v_{\text{gas}} - v_{\text{liq}}}{v_c} \quad \begin{cases} = 0 & \text{per } T \geq T_c \\ \neq 0 & \text{per } T < T_c \end{cases} \tag{13.32}$$

Nel caso qui considerato del fluido, il parametro d'ordine è positivo per $T < T_c$ e si riduce a zero per $T \geq T_c$, per cui η non è mai negativo. Per la trattazione analitica che segue, è conveniente considerare anche valori simmetrici sull'asse negativo.
Alternativamente, possiamo considerare il caso di un sistema ferromagnetico unidimensionale, per cui la magnetizzazione M può avere solo due valori, positivo e negativo, rispetto ad un prefissato asse. Il parametro d'ordine $\eta = M$ è in questo caso naturalmente simmetrico rispetto allo zero.
Fissiamo l'attenzione su un intervallo di temperatura sufficientemente piccolo nell'intorno della temperatura critica T_c, e studiamo la dipendenza generale della funzione g da T e η che consente

di riprodurre l'andamento qualitativo del parametro d'ordine in funzione della temperatura (non consideriamo la dipendenza da p perché p e T non sono indipendenti lungo la curva di coesistenza).

Poiché il parametro d'ordine η è piccolo, è conveniente sviluppare la funzione g in serie di potenze di η:

$$g(T,\eta) \;=\; g_0 \;+\; \alpha_1(T)\,\eta \;+\; \alpha_2(T)\,\eta^2 + \cdots \tag{13.33}$$

La funzione g non deve dipendere dal segno del parametro d'ordine η definito nella (13.32). Sono pertanto non nulle solo le potenze pari della (13.33):

$$g(T,\eta) \;\simeq\; g_0 \;+\; \alpha_2(T)\,\eta^2 \;+\; \alpha_4(T)\,\eta^4\,. \tag{13.34}$$

L'andamento della funzione $g(T,\eta)$ richiede che

- per $T < T_c$ si abbia $\alpha_2(T) < 0$ e $\alpha_4(T) > 0$ (due minimi e un massimo),
- per $T = T_c$ si abbia $\alpha_2(T) = 0$ e $\alpha_4(T) > 0$,
- per $T > T_c$ si abbia $\alpha_2(T) > 0$ e $\alpha_4(T) > 0$.

Facciamo ora l'ulteriore approssimazione che α_2 dipenda linearmente da $T - T_c$, cioè $\alpha_2(T) = \alpha_2^0\,(T - T_c)$. In questo modo, ponendo $\alpha_2^0 > 0$, si ha che α_2 è automaticamente positivo per $T > T_c$ e negativo per $T < T_c$. La (13.34) diviene

$$g(T,\eta) \;\simeq\; g_0 \;+\; \alpha_2^0\,(T - T_c)\,\eta^2 \;+\; \alpha_4(T)\,\eta^4\,. \tag{13.35}$$

La stabilità dell'equilibrio termodinamico ad una data temperatura richiede che g sia minimo rispetto ai possibili valori del parametro d'ordine η. Calcoliamo la derivata prima della (13.35) rispetto a η e imponiamo che sia nulla:

$$\frac{\partial g}{\partial \eta} \;\simeq\; 2\eta\left[\alpha_2^0\,(T - T_c) + 2\,\alpha_4(T)\,\eta^2\right] \;=\; 0 \tag{13.36}$$

Studiamo le conseguenze della (13.36):

- Per $T > T_c$, poiché $\alpha_2 > 0$ e $\alpha_4 > 0$, la (13.36) è soddisfatta solo per $\eta = 0$.
  È facile verificare che la derivata seconda di g è positiva per $\eta = 0$; nella regione supercritica c'è quindi solo un minimo della funzione g.
- Per $T < T_c$, poiché $\alpha_2 < 0$ e $\alpha_4 > 0$, la (13.36) è soddisfatta
  - per $\eta = 0$;
    la derivata seconda di g è negativa per $\eta = 0$; la soluzione corrisponde ad un massimo di g, cioè ad uno stato non stabile termodinamicamente.
  - per $\eta^2 = \alpha_2^0\,(T_c - T)/2\alpha_4$;
    si hanno due minimi di g per i due valori equivalenti $\eta = \pm[\alpha_2^0\,(T_c - T)/2\alpha_4]^{1/2}$, corrispondenti ad una soluzione stabile.

Le soluzioni stabili per $T < T_c$ mostrano che

$$\eta \;\propto\; \left(\frac{T_c - T}{T_c}\right)^{1/2} = (-\epsilon)^{1/2}. \tag{13.37}$$

La teoria prevede quindi che il parametro d'ordine si avvicini al punto critico secondo una legge di potenza; l'esponente critico 1/2 è però quantitativemante diverso dal valore osservato 1/3.

Capitolo 14

L'equilibrio liquido–vapore

Studiamo in questo Capitolo alcuni aspetti particolarmente importanti dell'equilibrio tra la fase liquida e la fase vapore.

14.1 La curva di coesistenza

Partiamo dalla curva di coesistenza liquido–vapore nel piano (T, P), già introdotta al § 12.2.
Il grafico della curva di coesistenza liquido-vapore per l'acqua è mostrato in Fig. 14.1, nell'intera regione dal punto triplo al punto critico e in regioni più ristrette di temperatura.

14.1.1 La pressione di vapore saturo

Una quantità di liquido è inserita in un recipiente a volume costante mantenuto in un termostato a temperatura T costante. Il volume sovrastante la superficie libera del liquido è inizialmente evacuato. Con il passare del tempo alcune molecole escono dal liquido e formano un vapore nel volume inizialmente vuoto (processo di vaporizzazione). Al crescere del numero di molecole in fase gassosa, cresce la probabilità che alcune di esse rientrino nella fase liquida (processo di condensazione). Dopo un tempo sufficiente si stabilisce una situazione di equilibrio microscopico dinamico, nella quale il numero di molecole che in media passano dalla fase liquida alla fase gassosa eguaglia il numero di molecole che passano dalla fase gassosa alla fase liquida.
Questa situazione corrisponde ad uno stato di equilibrio termodinamico macroscopico. Il vapore è detto saturo e la sua pressione è la pressione di vapore saturo alla temperatura T.
Ad esempio, per l'acqua alla temperatura $T = 20°\mathrm{C}$:

- la pressione di vapore saturo è $p_{\mathrm{sat}} = 0.023\,\mathrm{bar}$
- il volume molare della fase liquida è $v_{\mathrm{liq}} = 1.8 \times 10^{-5}\,\mathrm{m}^3/\mathrm{mol}$
- il volume molare della fase vapore è $v_{\mathrm{vap}} = 1\,\mathrm{m}^3/\mathrm{mol}$

Se si varia la temperatura T del termostato, varia la pressione del vapore saturo. La curva di coesistenza rappresenta la pressione di vapore saturo in funzione della temperatura.

In condizioni di equilibrio liquido–vapore, le quantità relative delle due fasi possono variare per assorbimento o cessione di calore (calore latente o entalpia di vaporizzazione). Di conseguenza, a T e p invariate, può variare il volume molare totale. La situazione è descritta dalla zona orizzontale delle isoterme di Andrews nel diagramma (V, p).

14.1.2 L'entalpia di vaporizzazione

Le molecole che passano dalla fase liquida alla fase gassosa sono mediamente le più veloci (cioè le più energetiche). Di conseguenza, l'evaporazione causa un raffreddamento del liquido. Per mantenere il liquido alla temperatura costante T il termostato deve fornire calore. L'evaporazione in condizioni di T e p costanti avviene con aumento di entalpia del sistema.

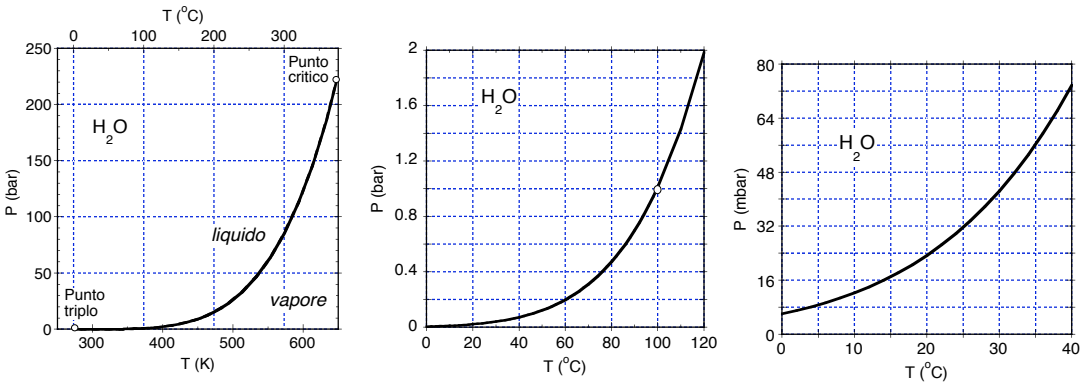

Figura 14.1: Curva di coesistenza liquido-vapore dell'acqua, graficata per diversi intervalli di temperatura. A sinistra: intera curva, dal punto triplo ($T = 273.16\,\mathrm{K}$, $p = 0.061\,\mathrm{bar}$) al punto critico ($T = 647.4\,\mathrm{K}$, $p = 220\,\mathrm{bar}$). Al centro: dal punto triplo al punto di ebollizione a pressione atmosferica. A destra: nella regione di temperature tra 0 e 40°C.

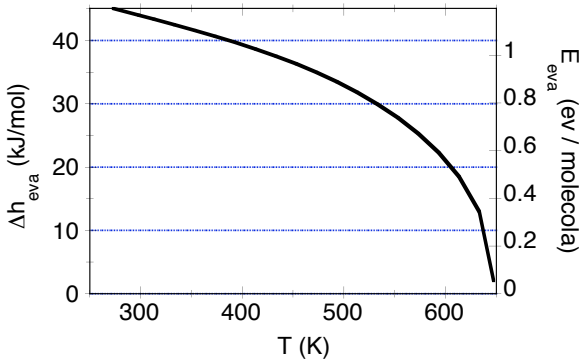

Figura 14.2: Entalpia molare di vaporizzazione dell'acqua in funzione della temperatura. Le due scale verticali di sinistra e di destra riportano i valori in kJ per mole e in eV per molecola.

L'entalpia molare di vaporizzazione dell'acqua è graficata in Fig. 14.2. Come si può vedere, l'entalpia di vaporizzazione si riduce a zero in corrispondenza del punto critico (per l'acqua 647 K).

14.1.3 Derivazione alternativa dell'equazione di Clausius-Clapeyron

Consideriamo il diagramma (V, p) di Andrews di un fluido (§ 12.2, Fig. 12.3) e fissiamo l'attenzione sulla zone di coesistenza liquido–vapore. Prendiamo due isoterme-isobare con valori rispettivamente T, p e $T - dT, p - dp$ di temperatura e pressione.
Partiamo dallo stato iniziale in cui tutto il fluido è allo stato liquido alla pressione p e alla temperatura T e occupa il volume V_1; costruiamo il seguente ciclo di Carnot:

1. Espansione isoterma a temperatura T e pressione p dal volume V_1 al volume V_2 con totale evaporazione del liquido.
2. Espansione adiabatica del vapore dalla pressione p alla pressione $p - dp$ con corrispondente variazione di temperatura da T a $T - dT$.
3. Compressione isoterma a temperatura $T - dT$ e pressione $p - dp$ dal volume V_2 al volume V_1 con ricondensazione del vapore.
4. Compressione adiabatica del liquido dalla pressione $p - dp$ alla pressione p con corrispondente variazione di temperatura da $T - dT$ a T.

Il lavoro totale netto svolto dal sistema durante il ciclo è pari all'area racchiusa dal grafico della trasformazione, $|W_{\mathrm{prod}}| = (V_2 - V_1)\, dp = \Delta V\, dp$. Il calore assorbito durante la fase di espansione isoterma e isobara corrisponde alla variazione di entalpia è $Q_{\mathrm{in}} = \Delta H_{\mathrm{eva}}$.

Uguagliando l'espressione generale del rendimento di un ciclo motore con l'espressione del rendimento del ciclo di Carnot in funzione delle temperature

$$\eta = \frac{\Delta V\, dp}{\Delta H_{\text{eva}}} = 1 - \frac{T - dT}{T} \tag{14.1}$$

si ottiene infine l'equazione di Clausius-Clapeyron

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{eva}}}{T\,\Delta V}\,. \tag{14.2}$$

14.1.4 Aspetti fenomenologici per il caso dell'acqua

Fissiamo l'attenzione sull'acqua. In gran parte delle applicazioni pratiche il vapor d'acqua è miscelato con l'aria atmosferica. Il significato della curva di coesistenza liquido–vapore (Fig. 14.1) in questi casi può essere illustrato qualitativamente considerando alcune situazioni familiari.

1.

Una pentola, riempita per metà di acqua liquida pura, è lasciata all'ambiente alla temperatura di 25°C, senza coperchio.

Dal punto di vista microscopico, le molecole che in continuazione escono dal liquido per formare il vapore verranno in parte disperse nell'aria e solo in parte ritorneranno nel liquido (a meno che l'aria non sia satura di vapore d'acqua).

Ciò corrisponde ad una situazione macroscopica di non equilibrio. A lungo andare l'intera quantità d'acqua evaporerà e la pentola rimarrà vuota.

2.

Chiudiamo la pentola con un coperchio a tenuta e lasciamo la temperatura a 25°C.

Ora le molecole che escono dalla fase liquida si mescoleranno alle molecole d'aria al di sotto del coperchio, ma non potranno più disperdersi. Dopo un breve tempo si creerà una situazione di equilibrio dinamico microscopico (uguale numero di molecole che passano da una fase all'altra e viceversa).

Macroscopicamente, l'acqua è in equilibrio alla pressione atmosferica dovuta all'aria. La pressione parziale di vapore d'acqua corrisponde alla pressione del vapore saturo per $T = 25°\text{C}$, cioè, dal grafico di Fig. 14.1 a destra, $p = 32\,\text{mbar}$.

3.

Manteniamo la pentola chiusa con il coperchio a tenuta, dotato di una valvola di sfogo tarata per la pressione $p = 2\,\text{bar}$ (pentola a pressione), e aumentiamo la temperatura. La pressione di vapore saturo crescerà progressivamente al crescere della temperatura; quando la pressione totale (aria + vapore) raggiunge il valore di 2 bar, la valvola di sfogo si apre, lasciando uscire gas. Man mano che il gas esce dalla valvola, la pressione parziale dell'aria nella pentola si riduce. Quando nella pentola la fase gassosa è costituita da solo vapore, la temperatura dell'acqua è $T = 120°\text{C}$, cioè la temperatura di coesistenza liquido-vapore alla pressione di 2 bar (Fig. 14.1, al centro).

4.

Ritorniamo alla condizione iniziale della pentola senza coperchio e aumentiamo la temperatura. Raggiunti i 100°C, cioè la temperatura di equilibrio liquido-vapore alla pressione di 1 bar, l'acqua inizierà a bollire e non aumenteà più la temperatura. L'ebollizione provoca una veloce evaporazione del liquido.

14.1.5 Umidità assoluta e relativa

Gli esempi fatti sopra mostrano come in molte situazioni abbiamo a che fare con vapore d'acqua disperso nell'aria atmosferica. Il vapore d'acqua contribuisce quindi alla pressione atmosferica con una pressione parziale P_{vap}, il cui valore dipende dalla frazione molare di molecole d'acqua rispetto alla frazione molare di aria anidra. La pressione parziale di vapore d'acqua è legata al concetto di umidità.

Se, ad una data pressione e temperatura, la pressione parziale del vapore d'acqua corrisponde alla pressione del vapore saturo a quella temperatura e pressione, si dice che l'umidità è del 100%.

L'aria è cioè satura di umidità. Un lieve aumento di pressione del vapore d'acqua o una lieve diminuzione della temperatura provoca la consensazione di parte del vapore saturo.

Esempio 1: Supponiamo che la temperatura ambiente sia 20°C. Dalla Fig. 14.1 (a destra) possiamo vedere che a questa temperatura la pressione del vapore saturo è di 23.3 mbar. L'umidità è del 100% a 20°C se la pressione parziale del vapor d'acqua è di 23.3 mbar (rispetto alla pressione totale di 1 bar). L'umidità non può crescere rispetto al 100%: un eventuale aumento della frazione molare di vapore d'acqua a temperatura costante provoca la condensazione dell'eccesso di vapore.

Esempio 2: Supponiamo ancora che la temperatura ambiente sia inizialmente 20°C e che l'aria sia satura di vapore alla pressione di 23.3 mbar (umidità 100%). Supponiamo che la temperatura si riduca a 19°C; a questa temperatura la pressione di vapore saturo è 21.4 mbar. Parte del vapore presente a 20°C condensa per ridurre la pressione dal valore 23.3 mbar al valore 21.4 mbar; l'umidità resta al 100%.

Si chiama umidità relativa il rapporto tra la pressione di vapore misurata ad una data temperatura e la pressione di vapore saturo alla stessa temperatura.

Esempio 1: Supponiamo che la temperatura ambiente sia 20°C e che la pressione di vapore sia $p_{\text{vap}} = 10$ mbar. Poiché la pressione del vapore saturo è di 23.3 mbar a 20°C, l'umidità relativa è 10/23.3, cioè del 43%.

Esempio 2: Supponiamo ancora che la temperatura ambiente sia inizialmente 20°C e che la pressione del vapore sia $p_{\text{vap}} = 10$ mbar (umidità 43%). Supponiamo che la temperatura aumenti a 25°C; a questa temperatura la pressione di vapore saturo è 32 mbar. L'umidità relativa si riduce a 10/32, cioè al 31%.

Si chiama punto di rugiada (o temperatura di rugiada) la temperatura alla quale il vapore, ad un determinato valore di pressione parziale, condensa.

Esempio: Supponiamo che la pressione parziale del vapore d'acqua sia 8 mbar. La temperatura di rugiada corrisponde all'intersezione dell'isobara per 8 mbar con la linea di coesistenza liquido–vapore (Fig. 14.1, a destra) e vale, in questo caso, 4°C.

14.2 Tensione superficiale

Affrontiamo qui il problema della tensione superficiale solamente per quanto riguarda un liquido in equilibrio con il suo vapore.

14.2.1 Definizione

Consideriamo un liquido, ad esempio acqua, contenuto in un recipiente. La superficie di separazione tra il liquido e il gas circostante (tipicamente una miscela di aria e vapore) è piana; si tratta di una superficie equipotenziale rispetto alla forza di gravità.
Distinguiamo la situazione delle molecole all'interno del liquido (nel "bulk") e in prossimità della superficie.

- All'interno del liquido le forze d'interazione inter-molecolare agiscono in modo isotropo su ogni molecola; lo spostamento di una molecola non richiede lavoro.
- In prossimità della superficie, in uno strato dello spessore del raggio d'azione delle forze inter-molecolari (dell'ordine del nanometro), non c'è isotropia. Le molecole dello strato superficiale risentono di una forza risultante diretta verso l'interno; l'attrazione delle molecole del vapore sovrastante è trascurabile.
  Spostare una molecola dalla zona interna verso la superficie richiede lavoro Così pure è necessario lavoro per incrementare l'area A_s della superficie del liquido, in quanto è necessario trasferire molecole dall'interno verso lo strato superficiale.

Alla superficie del liquido si può quindi associare un'energia potenziale superficiale E_s proporzionale all'area A della superficie:

$$E_s = \sigma A_s , \tag{14.3}$$

dove la costante di proporzionalità σ è detta tensione superficiale, e si misura in J/m^2 ovvero N/m.

14.2.2 Aspetti termodinamici

Come abbiamo visto, se ci vuole aumentare la supeficie libera piana del liquido è necessario aumentare il numero di molecole dello strato superficiale. Ciò significa che è necessario svolgere sul sistema un lavoro

$$đW_s \;=\; \sigma\, dA_s \;=\; dE_s \tag{14.4}$$

($đW_s$ è una forma di lavoro generalizzato).
La variazione di energia interna del sistema è pertanto

$$dU \;=\; T\, dS \;-\; p\, dV \;+\; \sigma\, dA_s\,. \tag{14.5}$$

Il potenziale termodinamico più adatto è la funzione di Gibbs,

$$dG \;=\; -S\, dT \;+\; V\, dp \;+\; \sigma\, dA_s\,. \tag{14.6}$$

Se il processo avviene a T e p costanti, $dG = \sigma\, dA_s$, per cui

$$\sigma \;=\; \left(\frac{\partial G}{\partial A_s}\right)_{Tp}\,. \tag{14.7}$$

14.2.3 Forze di tensione superficiale

Come abbiamo visto, le forze inter-molecolari con risultante perpendicolare alla superficie danno origine ad un'energia potenziale di superficie E_s.
In condizioni di T e p costanti, il sistema tende a minimizzare la funzione di Gibbs G, quindi a minimizzare la superficie libera A_s.
La tensione superficiale crea quindi forze tangenti alla superficie che si oppongono all'aumento della sua area. Il lavoro necessario per incrementare la superficie può essere espresso come

$$đW_s \;=\; \sigma\, dA_s \;=\; \sigma L\, dx \;=\; F\, dx\,, \tag{14.8}$$

dove dx è lo spostamento unidimensionale e F è la forza esterna applicata. In altri termini

$$F = \sigma L\,, \qquad \sigma = F/L\,, \tag{14.9}$$

la tensione superficiale si misura in N/m.

Nota: La forza dovuta alla tensione superficiale non ha origine dall'interazione tra le molecole dello strato superficiale. Tale interazione darebbe luogo ad una forza approssimativamente elastica, cioè proporzionale all'allungamento x.

Esempio: Gli effetti della tensione superficiale possono venire messi in luce facilmente utilizzando acqua saponata (il sapone è una sostanza tensioattiva che riduce la tensione superficiale dell'acqua). Immergendo un telaio metallico, ad esempio quadrato, nell'acqua saponata ed estraendolo si osserva la formazione di una pellicola sottile all'interno del telaio. Se una delle pareti del telaio è mobile, la pellicola tende a contrarsi per effetto della tensione superficiale. Per mantenere invariata l'area della pellicola è necessario esercitare una forza verso l'esterno sulla parte mobile del telaio. La pellicola deve essere considerata come un volume sottile, limitato da due superfici.

14.2.4 Forma della superficie libera

Una massa di liquido, in assenza di forze esterne, assume la forma sferica, che minimizza la superficie libera per un dato volume e quindi minimizza l'energia superficiale E_s.
Se è presente un campo uniforme, ad esempio di gravità, in assenza di altre forze (ad es. attriti) il liquido assume ancora la forma sferica.

Un liquido soggetto alla forza di gravità all'interno di un contenitore è soggetto alle forze di reazione vincolare. All'equilibrio, la superficie libera à piatta (superficie equipotenziale del campo di gravità).
Nella regione di contatto con le pareti del recipiente la superficie piatta può venire deformata dalle forze di tensione superficiale di contatto liquido–solido. Se il contenitore è sottile, si possono verificare fenomeni di capillarità. Non ci occuperemo però qui di fenomeni di contatto.

14.2.5 Curvatura della superficie e pressione di vapore

La curva di coesistenza liquido–vapore nel piano (T, p) (ad es. Fig. 14.1) si riferisce ad una superficie piana di separazione delle due fasi liquido e vapore.
Cosa succede per superfici curve?

Superficie convessa

Consideriamo una superficie convessa, ad esempio la superficie di una sfera liquida.
L'energia superficiale è $E_s = \sigma A_s$. Una riduzione del raggio r della sfera comporta una riduzione dell'area A_s e quindi dell'energia di superficie E_s.
L'evaporazione fa ridurre il raggio r, e quindi anche l'energia superficiale E_s. La riduzione di E_s rende l'evaporazione da una superficie sferica convessa più facile rispetto ad una superficie piana (per la quale non c'è riduzione di E_s).
Pertanto l'equilibrio liquido–vapore per una superficie sferica convessa si raggiunge con una pressione di vapore $p_>$ maggiore della pressione di vapore saturo p_{sat} relativa ad una superficie piana alla stessa temperatura.

Esempio: Una sfera liquida posta in vicinanza di una superficie piana dello stesso liquido evapora completamente, perché il vapore si trasferisce spontaneamente dalla regione a pressione $p_>$ alla regione a pressione minore p_{sat}.

La tensione superficiale crea una pressione all'interno del volume sferico. Per valutare tale pressione p_s si può uguagliare la variazione dE_s dell'energia potenziale di superficie dovuta ad una variazione dA_s della superficie

$$dE_s \;=\; \sigma\, dA_s \;=\; \sigma\, 8\pi r\, dr \tag{14.10}$$

al lavoro generalizzato corrispondente alla variazione dA_s

$$đW_s \;=\; \sigma\, dA_s \;=\; p_s\, dV \;=\; p_s\, 4\pi r^2\, dr\,, \tag{14.11}$$

ottenendo (per la superficie sferica)

$$p_s \;=\; \frac{2\sigma}{r}\,. \tag{14.12}$$

La pressione idrostatica all'interno della sfera, P_{int}, è inferiore alla pressione esterna alla sfera, P_{ext}, l'equilibrio essendo dato da

$$P_{\text{ext}} \;=\; P_{\text{int}} + p_s\,. \tag{14.13}$$

Nota: Si faccia attenzione alla differenza con il caso della superficie piana; per la superficie piana l'evaporazione non provoca variazione di superficie A_s, e viceversa la superficie può venire variata senza modificare il numero di molecole. Nel caso della superficie convessa, invece, la variazione di superficie avviene con variazione del numero di molecole.

Superficie concava

Consideriamo ora una superficie concava, ad esempio la superficie di una bolla sferica all'interno di un liquido.
In questo caso, l'evaporazione del liquido all'interno della bolla provoca un aumento del raggio r e quindi un aumento dell'energia di superficie. L'aumento di E_s rende l'evaporazione da una

superficie sferica concava più difficile rispetto ad una superficie piana. Pertanto l'equilibrio liquido–vapore si raggiunge con una pressione di vapore $p_<$ minore della pressione di vapore saturo p_{sat} relativa ad una superficie piana alla stessa temperatura.
La bolla tende spontaneamente a richiudersi.

14.3 Condensazione ed ebollizione

Consideriamo gli effetti della tensione superficiale su due fenomeni relativi all'equilibrio liquido–vapore: il processo di condensazione da vapore a liquido e il processo di ebollizione.

14.3.1 Condensazione del vapore atmosferico

Consideriamo aria satura di vapore acqueo (cioè in cui la pressione parziale del vapore d'acqua corrisponde al valore della curva di coesistenza alla data temperatura).
Il processo di condensazione avviene, a livello microscopico, mediante i meccanismi di nucleazione ed accrescimento; questi meccanismi sono comuni alle transizioni di fase del primo ordine. La condensazione del vapore d'acqua atmosferico dà origine alla pioggia, alla nebbia, etc.
Supponiamo che, per una fluttuazione locale casuale, si formi un nucleo di condensazione costituito da un piccolo numero di molecole d'acqua. Se le dimensioni del nucleo sono piccole, la pressione di vapore necessaria a mantenerlo in equilibrio è più grande della pressione del vapore saturo realmente esistente; il nucleo è instabile e si scioglie spontaneamente.
Affinché vi sia condensazione stabile, è necessario che la pressione parziale del vapore d'acqua sia uguale alla pressione d'equilibrio relativa ai nuclei di condensazione tipici.
La condensazione è facilitata dalla presenza di polveri, che favoriscono la formazione di nuclei relativamente grandi. Impurezze elettricamente cariche sono particolarmente efficaci nel favorire la condensazione: la carica elettrica genera forze repulsive che equilibrano le forze attrattive dovute alla tensione superficiale.

Vapore soprasaturo

Per quanto visto sopra, in assenza di impurezze che favoriscano la formazione dei nuclei di condensazione, il vapore può essere presente a temperature minori e/o pressioni maggiori dei valori della curva di coesistenza.
(Si considerino le corrispodenti rappresentazioni grafiche nel piano (T, p) e nel piano (v, P)).

Camera a nebbia

La camera a nebbia (in inglese "cloud chamber") fu sviluppata da Wilson nel 1912 come rivelatore delle particelle ionizzanti contenute nei raggi cosmici.
La camera contiene il vapore saturo di un liquido, ad esempio una miscela di alcool e acqua dispersa in argon. Un'espansione adiabatica veloce provoca un raffreddamento del vapore; in assenza di impurezze, il vapore rimane in uno stato metastabile soprasaturo.
Il passaggio di particelle ionizzanti provoca la ionizzazione del gas argon, che a sua volta favorisce la condensazione del vapore, localizzata lungo la traiettoria delle particelle, che può venire così fotografata.

14.3.2 Ebollizione

Secondo la legge di Henry, un gas che esercita una pressione sulla superficie di un liquido, vi entra in soluzione finché avrà raggiunto in quel liquido la stessa pressione che esercita sopra di esso. Nell'acqua liquida sono pertanto disciolte bollicine d'aria.
L'acqua tende ad evaporare naturalmente all'interno delle bollicine d'aria. A bassa temperatura però la tensione superficiale della superficie concava dell'acqua tende a schiacciare le bollicine. Le bollicine sature di vapore sono perciò instabili.
Al crescere della temperatura, cresce la pressione di vapore saturo nelle bollicine instabili.

Quando la pressione del vapore nelle bollicine eguaglia la somma della pressione atmosferica esterna + la pressione idrostatica dell'acqua + la pressione dovuta alla tensione superficiale, la bolla può gonfiarsi e per il principio di Archimede risale in superficie.

Liquido surriscaldato

In assenza di bolle di gas disciolto, il liquido può essere presente a temperature maggiori e/o pressioni minori dei valori della curva di coesistenza.
(Si considerino le corrispodenti rappresentazioni grafiche nel piano (T, p) e nel piano (v, P)).

Condizioni quasi critiche

Presso il punto critico, dove $v_{\text{liq}} \simeq v_{\text{vap}}$, l'ebollizione può avvenire anche in assenza di gas disciolto nel liquido.
Fluttuazioni del volume della fase liquida possono portare alcune zone del sistema ad assumere densità tipiche della fase vapore, che si possono espandere e dare luogo all'ebollizione.

Camera a bolle

La camera a bolle fu sviluppata da Glaser nel 1952 come rivelatore delle particelle ionizzanti, tipicamente prodotte nelle collisioni negli acceleratori di particelle.
In un liquido (idrogeno, propano, elio, etc.) surriscaldato, il passaggio di particelle ionizzanti provoca un riscaldamento locale che favorisce la creazione di bolle di vapore lungo la traiettoria delle particelle.

14.4 La transizione critica liquido–vapore

Focalizziamo l'attenzione sulla coesistenza liquido vapore, rappresentata dalla linea di coesistenza nei grafici (T, p) della Fig. 12.1 e dalla zona sotto la curva a campana nel grafico (v, p) della Fig. 12.3.

14.4.1 Coesistenza liquido–vapore

Le due fasi liquido e vapore sono caratterizzate da valori diversi di entropia molare s e volume molare v.

Se ci poniamo in un punto ben definito della curva di coesistenza di Fig. 12.1, la trasformazione da una fase all'altra avviene a T e p costanti. La variazione finita di entropia e volume, Δs e Δv comporta la divergenza del calore specifico a pressione costante c_p, della compressibilità isoterma χ_T e del coefficiente di espansione termica β.
Quando ci si avvicina al punto critico lungo la curva di coesistenza, $\Delta s \to 0$ e $\Delta v \to 0$.

Poniamoci ora nella regione al di sotto della curva a campana nel grafico (v, p) di Fig. 12.3 e modifichiamo la pressione (e la temperatura) mantenendo costante il volume molare v. Questa trasformazione, rappresentata da una linea verticale nel grafico, corrisponde ad una variazione nel rapporto di quantità tra le due fasi. Il calore specifico a volume costance c_v rimane finito.

14.4.2 Fenomenologia del punto critico

Sempre con riferimento alla Fig. 12.3, partiamo da una temperatura superiore alla temperatura critica, $T > T_c$, e studiamo il processo di raffreddamento del sistema per tre diverse condizioni di volume molare: $v < v_c$, $v > v_c$ e $v \simeq v_c$, dove v_c è il volume critico.

Caso 1: $v < v_c$

Il sistema passa in modo continuo dalla fase gas alla fase liquida (non c'e' transizione) in corrispondenza di $T = T_c$.
All'intersezione con la curva a campana compare una piccola quantità di fase vapore, separata da un menisco dalla fase liquida. La transizione di fase avviene a volume costante. La quantità della fase vapore cresce al diminuire di T. Ad ogni valore di T, le quantità reciproche di fase liquida e vapore sono date dalla regola della leva.

Caso 2: $v > v_c$

Il sistema rimane in fase gassosa (non c'e' transizione) attraversando l'isoterma $T = T_c$.
All'intersezione con la curva a campana compare una piccola quantità di fase liquida, separata da un menisco dalla fase vapore. La transizione di fase avviene a volume costante. Ad ogni valore di T al di sotto della curva a campana, le quantità reciproche di fase liquida e vapore sono date dalla regola della leva.

Caso 3: $v \simeq v_c$

Al di sopra dell'isoterma critica ($T > T_c$) il sistema si presenta sotto forma di un'unica fase omogenea. I valori di c_p, χ_T, β sono finiti.

Al di sotto dell'isoterma critica ($T < T_c$) il sistema si presenta smiscelato in due fasi, liquida e vapore, separate da un menisco.

In corrispondenza della temperatura critica, $T = T_c$, si ha una brusca transizione, accompagnata da larghe fluttuazioni di energia e di densità che danno origine al fenomeno di opalescenza critica. Il menisco separa da subito quantità finite di entrambe le fasi (nei casi 1 e 2 invece una delle due fasi compare gradualmente per $T = T_c$).

Nota: Non è necessario che il volume molare del sistema corrisponda in modo esatto al volume critico, $v = v_c$, per osservare il fenomeno della transizione critica. In corrispondenza del punto critico, infatti, l'isoterma critica presenta un flesso nel piano (v, p), per cui la compressibilità isoterma diverge:

$$\chi_T = -\frac{1}{v}\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T = \infty\,. \tag{14.14}$$

La debole variazione di pressione idrostatica lungo la dimensione verticale del sistema, dovuta al campo gravitazionale, provoca notevoli variazioni di densità. Il menisco di separazione compare dove $\rho \simeq \rho_c$.

Funzioni risposta

In tutta la regione al di sotto della curva a campana nel grafico vp i valori di c_p, χ_T, β divergono.

14.4.3 Densità: parametro d'ordine ed esponente critico

Studiamo l'andamento delle densità del liquido e del vapore, rispettivamente $\rho_{\rm liq}$ e $\rho_{\rm vap}$, in funzione della temperatura.
Al di sopra della temperatura critica, $T > T_c$,

$$\rho_{\rm liq} = \rho_{\rm vap}\,, \qquad \Delta\rho = \rho_{\rm liq} - \rho_{\rm vap} = 0\,. \tag{14.15}$$

Al di sotto della temperatura critica, $T < T_c$, nella zona di coesistenza racchiusa dalla curva a campana

$$\Delta\rho = \rho_{\rm liq} - \rho_{\rm vap} > 0\,; \tag{14.16}$$

la differenza $\Delta\rho$ cresce al diminuire della temperatura.

Il grafico di $\rho_{\rm liq}$ e $\rho_{\rm vap}$ in funzione della temperatura dipende dalla particolare sostanza. Tuttavia se si usano le coordinate ridotte T/T_c e ρ/ρ_c, dove T_c e ρ_c sono la temperatura e la densità al

punto critico, il grafico di ρ/ρ_c in funzione di T/T_c ha lo stesso andamento per molte sostanze (ad es. gas nobili, N_2, O_2, CO, CH_4). Si tratta di una manifestazione della cosiddetta legge degli stati corrispondenti.

Definiamo come parametro d'ordine per la transizione critica dei fluidi

$$\eta \;=\; \frac{\rho_{\rm liq} - \rho_{\rm vap}}{\rho_c} \;=\; \frac{\rho_{\rm liq}}{\rho_c} - \frac{\rho_{\rm vap}}{\rho_c} \tag{14.17}$$

e descriviamo la distanza dalla temperatura critica tramite il parametro

$$\epsilon \;=\; \frac{T - T_c}{T_c} \;=\; \frac{T}{T_c} - 1\,. \tag{14.18}$$

L'andamento del parametro d'ordine per $T < T_c$ ($\epsilon < 0$) è consistente con l'espressione analitica

$$\eta \;=\; (-\epsilon)^{\beta}\,. \tag{14.19}$$

Per molte sostanze l'esponente critico β assume lo stesso valore, $\beta = 1/3$.

14.4.4 Calore specifico a volume costante: esponenti critici

Consideriamo ancora la transizione critica a volume costante $v = v_c$.
Il calore specifico a volume costante ha una dipendenza dalla temperatura simile alla forma della lettera greca lambda (λ), che può essere interpretato in termini di esponenti critici:

$$T > T_c \quad (\epsilon > 0) \qquad \Rightarrow \qquad c_v \simeq \epsilon^{-\alpha} \tag{14.20}$$

$$T < T_c \quad (\epsilon < 0) \qquad \Rightarrow \qquad c_v \simeq (-\epsilon)^{-\alpha'} \tag{14.21}$$

14.4.5 Transizione critica e fluttuazioni

La capacità termica a volume costante C_v è proporzionale alla varianza della distribuzione in energia di un sistema:

$$k_B T^2 C_v \;=\; k_B T^2 \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v \;=\; \langle E^2\rangle - \langle E\rangle^2\,. \tag{14.22}$$

La divergenza del calore specifico c_v per $T \to T_c$ significa che le fluttuazioni in energia del sistema diventano molto grandi.

Anche la compressibilità isoterma diverge al punto critico, indicando la presenza di larghe fluttuazioni di densità.

14.5 La teoria di Van der Waals

Il modello cinetico dei gas ideali consente di ricavare l'equazione di stato termica

$$pV \;=\; nRT\,, \qquad pv \;=\; RT\,, \tag{14.23}$$

rispettivamente per n moli o per una mole, in base ad alcune assunzioni, tra cui la dimensione puntiforme delle molecole e l'assenza di interazioni.
La teoria di Van der Waals, sviluppata nel 1873, è utile

- per descrivere il comportamento dei gas reali,
- per interpretare qualitativamente la transizione di fase liquido–vapore.

14.5.1 Forze di interazione molecolari

Forze di attrazione

Le forze di attrazione tra molecole elettricamente neutre vanno sotto il nome di forze di Van der Waals. Nel caso di molecole prive di momento di dipolo intrinseco, si parla anche di forze di London. L'attrazione tra molecole non polari è dovuta alle forze di dipolo fluttuante. Per fissare le idee, consideriamo un gas monoatomico (un gas nobile), in cui le molecole sono atomi singoli, e seguiamo un approccio fenomenologico.
Anche se un atomo è elettricamente neutro, la sua nube elettronica con carica negativa oscilla rispetto alla carica nucleare positiva puntiforme: l'atomo singolo si comporta come un oscillatore armonico quantistico.
Il dipolo elettrico istantaneo $\vec{p}_1$ dovuto all'oscillazione della carica di un atomo 1 crea un campo elettrico istantaneo E proporzionale a p_1/r^3 alla distanza r. Tale campo elettrico induce un dipolo elettrico istantaneo in un vicino atomo 2, pari a $p_2 = \alpha E \propto \alpha P_1/r^3$ (dove α è la polarizzabilità atomica).
I due dipoli si attraggono. L'interazione tra i due dipoli causa una riduzione di energia proporzionale a $p_1 p_2/r^3$, ovvero a $\alpha p_1^2/r^6$.
La forza di attrazione dovuta ai dipoli fluttuanti è pertanto descritta da un'energia potenziale $-A/r^6$, dove A è un'opportuna costante.

Forze di repulsione

La repulsione tra due atomi (o molecole) è dovuta al principio di esclusione di Pauli. L'andamento dell'energia potenziale è ripido in funzione di r. Varie forme analitiche vengono utilizzate per approssimarne l'andamento.

Il potenziale di Lennard-Jones e l'approssimazione di sfere rigide

L'andamento repulsivo dell'energia potenziale viene spesso rappresentato dall'espressione B/r^{12}. L'energia potenziale totale (repulsiva + attrattiva di London) assume la forma detta di Lennard-Jones

$$E_p = \frac{B}{r^{12}} - \frac{A}{r^6} \,. \tag{14.24}$$

Nell'approssimazione di sfere rigide, la parte repulsiva dell'energia potenziale viene approssimata da un valore infinito.

14.5.2 L'equazione di Van der Waals

L'equazione di Van der Waals per i gas reali si ottiene modificando in modo fenomenologico l'equazione del gas ideale (14.23), per cui la pressione è $p = RT/v$, tenendo in conto

- il volume finito delle molecole, dovuto alla presenza delle forze di repulsione, e schematizzato nel modello a sfere rigide;
- le forze di attrazione tra le molecole.

Volume finito delle molecole

Il volume reale a disposizione delle molecole viene modificato rispetto alla (14.23)

$$v \to v - b \,, \qquad V \to V - nb \,, \tag{14.25}$$

dove b è un parametro fenomenologico, detto volume escluso (per una mole).

Esempio: Consideriamo un modello a sfere rigide di diametro d. La presenza della generica molecola 1 toglie al centro della molecola 2 la disponibilità delle posizioni all'interno di un volume $4\pi d^3/3$. Per una mole, trascurando l'effetto di superficie sulle pareti del recipiente, si ha $b = (1/2)N_0(4/3)\pi d^3 = 4N_0 v_{\rm mol}$, dove $v_{\rm mol} = \pi d^3/6$ è il volume di una molecola e N_0 è il

numero di Avogadro. Il volume escluso b è 4 volte il volume totale delle molecole. Il modello è piuttosto crudo: le molecole reali non sono sfere rigide; il volume escluso b dipende, in particolare alle alte pressioni, dalle caratteristiche delle forze repulsive.

Tenendo conto del volume escluso, la pressione si esprime come

$$p = \frac{RT}{v-b}\,, \qquad p = \frac{nRT}{V-nb} \tag{14.26}$$

Forze di attrazione tra le molecole

Le forze di attrazione molecolare hanno risultante non nulla per le molecole vicine alle pareti del recipiente (entro il raggio d'azione delle forze molecolari). Il loro effetto è di ridurre la pressione esercitata sulle pareti del recipiente rispetto alla pressione del gas ideale.
Tale effetto di riduzione è proporzionale al prodotto di due fattori

1. la frequenza degli urti delle molecole, a sua volta proporzionale alla densità $1/v$,
2. la risultante delle forze su ogni molecola, a sua volta ancora proporzionale alla densità $1/v$.

La pressione del gas ideale va quindi modificata per divenire (per una mole o per n moli)

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2}\,, \qquad p = \frac{nRT}{V-nb} - \frac{n^2a}{V^2}\,, \tag{14.27}$$

dove a è una costante fenomenologica, determinata dall'esperimento.

L'equazione di stato

Riaggiustando la (14.27) si ottiene l'equazione di stato di Van der Waals; per una mole,

$$\boxed{\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v-b) = RT} \tag{14.28}$$

Per n moli,

$$\left(p + \frac{n^2a}{V^2}\right)(V-nb) = nRT \tag{14.29}$$

L'equazione di Van der Waals si basa su considerazioni piuttosto crude; il suo interesse è legato all'accordo qualitativo con l'esperienza.

14.5.3 Derivazione statistica dell'equazione di Van der Waals

Una derivazione alternativa dell'equazione di Van der Waals, di applicabilità più generale, è basata su considerazioni statistiche. Ancora conviene partire dal caso del gas ideale per poi modificarlo opportunamente.

Statistica del gas ideale

Nel gas ideale l'energia di ogni particella è puramente cinetica, e le particelle possono essere trattate come indipendenti. La funzione di partizione di particella singola è

$$z = \sum_i g_i e^{-\epsilon_i/kT} \simeq \int_0^\infty g(\epsilon) e^{-\epsilon/kT} d\epsilon\,, \tag{14.30}$$

dove si è posto per brevità $k = k_B$ (costante di Boltzman) e si è approssimata la distribuzione dei valori discreti con una distribuzione continua di valori. La densità degli stati $g(\epsilon)$ è legata all'energia ϵ e al volume V dalla relazione

$$g(\epsilon)\, d\epsilon = \frac{2\pi}{h^3}\,(2m)^{3/2}\, V\, \sqrt{\epsilon}\, d\epsilon\,, \tag{14.31}$$

per cui la funzione di partizione di particella singola diviene

$$z = \frac{V(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3} = \frac{V}{\Lambda^3}\,, \tag{14.32}$$

dove $\Lambda = h/(2\pi mkT)^{1/2}$ (lunghezza d'onda termica di De Broglie).

Nota: Possiamo lavorare con le statistiche quantistiche al limite classico, cioè utilizzare la distribuzione di Maxwell-Boltzmann per particelle indistinguibili, perché $n_i \ll g_i$.

La funzione di partizione per un sistema di N particelle identiche è

$$Z = z^N/N! \tag{14.33}$$

Facendo uso della funzione di Helmholtz $F = -kT\,\ln Z$, la pressione si esprime come

$$p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = kT\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial V}\right)_T = \frac{kTN}{V} = \frac{nRT}{V}\,. \tag{14.34}$$

Abbiamo quindi ritrovato l'equazione di stato del gas ideale.

Statistica del gas di Van der Waals

Per un gas reale, l'interazione intermolecolare può essere rappresentata, nell'approssimazione di sfere rigide di diametro d, dall'energia potenziale

$$u(r) = \begin{cases} \infty & \text{per } r < d \\ -\epsilon'(d/r)^6 & \text{per } r \geq d \end{cases} \tag{14.35}$$

La dimensione delle molecole è tenuta in conto semplicemente sostituendo il volume V nell'espressione della funzione di partizione del gas ideale (14.32) con

$$V - Nb'\,, \qquad b' = 2\pi d^3/3\,, \tag{14.36}$$

dove N è il numero totale di molecole e $b' = 4v_{\text{mol}}$ è il contributo al volume escluso di una singola molecola.

La forza di attrazione rende le molecole non indipendenti. Si può superare la difficoltà supponendo che ogni molecola si muova in un *campo medio*, cioè in un campo di energia potenziale costante generato dall'interazione media con tutte le altre molecole:

$$\phi = \int_d^\infty u(r)\,\frac{N}{V}\,4\pi r^2\,dr = -2\,\frac{N}{V}\,\epsilon' b' = -2a'\frac{N}{V}\,. \tag{14.37}$$

Nel campo medio le particelle possono essere considerate come indipendenti. La funzione di partizione di particella singola (14.32) viene modificata con l'aggiunta del fattore di Boltzmann $\exp(-\phi/2kT)$ (il fattore 2 a denominatore serve perché l'energia d'interazione è condivisa da due molecole)

$$z = \frac{(V - Nb')\,e^{Na'/VkT}}{\Lambda^3}\,, \tag{14.38}$$

e la funzione di partizione del sistema è ancora $Z = z^N/N!$.

È facile vedere che la pressione è ora

$$p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = kT\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial V}\right)_T = \frac{kTN}{V - Nb'} - \frac{N^2a'}{V^2} = \frac{nRT}{V - nb} - \frac{n^2a}{V^2}\,. \tag{14.39}$$

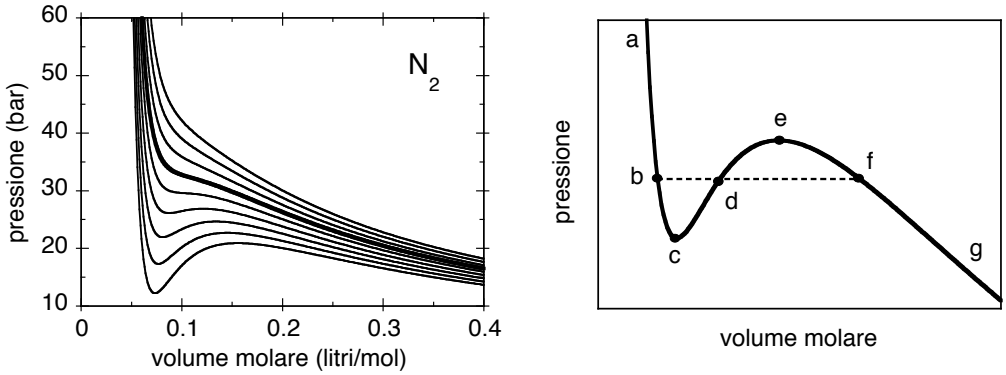

Figura 14.3: A sinistra: isoterme di Van der Waals per l'azoto; la linea più grossa rappresenta l'isoterma critica ($T_c = 126\,\mathrm{K}$). A destra: un'isoterma a temperatura inferiore alla temperatura critica T_c (linea continua); la linea tratteggiata rappresenta l'andamento sperimentale tra i punti b ed f.

14.5.4 Le isoterme di Van der Waals

Per un fissato valore di T, la (14.27) è l'equazione dell'isoterma corrispondente:

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2}\,. \tag{14.40}$$

L'andamento tipico delle isoterme di Van der Waals è mostrato in Fig. 14.3, a sinistra.

Ad alte temperature, il secondo termine a destra si può trascurare, e il grafico dell'equazione si riduce ad un'iperbole, come per il gas ideale, salvo che v è sostituito da $v - b$.

A temperature basse il grafico diviene più complicato; le isoterme assumono un andamento oscillante.
È utile confrontare il comportamento oscillante di un'isoterma di Van der Waals a bassa tenmperatura $a-b-c-d-e-f-g$ con l'isoterma sperimentale corrispondente $a-b-f-g$ (Fig. 14.3, a destra).

- tratto $a-b$: l'isoterma di Van der-Waals corrisponde all'isoterma sperimentale del liquido in equilibrio stabile;
- tratto $b-c$: l'isoterma di Van der-Waals riproduce il possibile andamento sperimentale relativo al liquido surriscaldato;
- tratto $c-d-e$: questo tratto dell'soterma di Van der-Waals corrisponde a stati termodinamicamente instabili (con compressibilità negativa), non realizzabili sperimentalmente;
- tratto $e-f$: l'isoterma di Van der-Waals riproduce il possibile andamento sperimentale relativo al vapore soprasaturo;
- tratto $f-g$ l'isoterma di Van der-Waals corrisponde all'isoterma sperimentale del vapore in equilibrio stabile.

Tra il punto b e il punto f, nella zona di coesistenza liquido–vapore sotto la curva a campana, c'e' quindi una significativa discrepanza tra l'isoterma di Van der Waals (oscillante) e l'isoterma sperimentale (isobara).

14.5.5 Energia libera di Gibbs

Il significato delle isoterme di Van der Waals a bassa temperatura può essere chiarito considerando la dipendenza dell'energia libera di Gibbs molare g dalla pressione p a temperatura costante. Si riveda, in proposito, la Fig. 13.2 del § 13.1.
Consideriamo qui, in Fig. 14.4, solo le due fasi liquido e vapore.

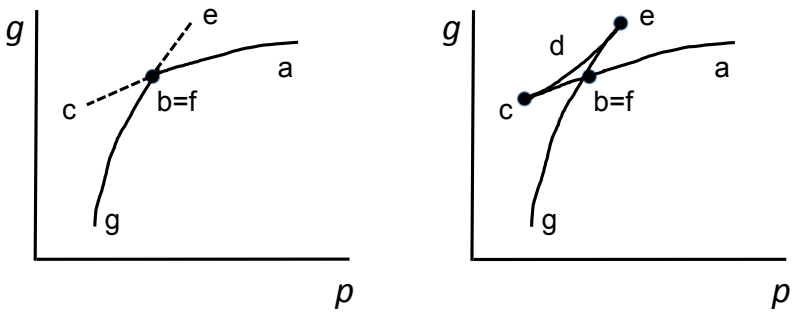

Figura 14.4: Dipendenza dell'energia libera di Gibbs molare dalla pressione a temperatura costante. A sinistra la situazione reale. A destra per un'isoterma di Van der Waals. Le lettere individuano i punti corrispindenti in Fig. 14.3.

Nella situazione reale (figura di sinistra) il tratto $a - b$ corrisponde alla fase liquida, il tratto $f - g$ alla fase vapore. Le due linee tratteggiate si riferiscono alle fasi metastabili del liquido surriscaldato $(b - c)$ e del vapore soprasaturo $(e - f)$.
Nelle isoterme di Van der Waals (figura di destra) è presente anche il tratto $c - d - e$.

Considerazioni di stabilità

La compressibilità isoterma

$$\chi_T = -\frac{1}{v}\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T = -\frac{1}{v}\left(\frac{\partial^2 g}{\partial p^2}\right)_T \tag{14.41}$$

- è positiva, $\chi_T > 0$, per stati stabili o metastabili
  tratti $(a - b - c)$ e $(e - f - g)$ nelle Fig. 14.3 e 14.4
- è negativa, $\chi_T < 0$, per stati non stabili
  tratto $(c - d - e)$ nelle Fig. 14.3 e 14.4

Raccordo teoria–esperimento

La teria di Van der Waals non fornisce la pressione di vapore satura ad una data temperatura (isobara sperimentale tratteggiata nella Fig. 14.3, a destra).
La posizione dell'isobara può essere determinata in base a considerazioni sull'energia libera di Gibbs. Infatti, dalla relazione

$$dg = -s\,dT + v\,dp \tag{14.42}$$

si ricava che su un qualsiasi tratto di isoterma

$$\Delta g = \int_1^2 v\,dp\,. \tag{14.43}$$

Consideriamo il percorso chiuso $b - c - d - e - f - d - b$ della Fig. 14.3. Deve essere evidentemente

$$\Delta g = \int v\,dp = 0\,. \tag{14.44}$$

Ciò significa che le aree delle due figure racchiuse dalle curve $(b - c - d - b)$ e $(d - e - f - d)$ devono essere uguali. In altri termini, data un'isoterma di Van der Waals, l'isobara di equilibruio liquido–vapore è univocamente determinata dal fatto che deve annullarsi l'integrale (14.44).

14.5.6 Lo stato critico

Riscriviamo l'equazione dell'isoterma di Van der Waals (14.28) nella forma

$$pv^3 \; - (bp + RT)\, v^2 \; + \; a\, v \; - \; ab \; = \; 0\,. \tag{14.45}$$

Se imponiamo un valore definito di pressione $p = p_0$, il membro di sinistra della (14.45) diviene un polinomio di terzo grado nella sola variabile v. Il polinomio di terzo grado ha tre radici reali, distinte oppure coincidenti, corrispondenti alle intersezioni dell'isoterma di Van der Waals con l'isobara $p = p_0$.
Per le isoterme ad alta temperatura il polinomio ha una sola radice v_0 per qualsiasi valore di pressione p_0.
Per le isoterme a bassa temperatura esistono valori di pressione p_0 per i quali il polinomio ha tre radici distinte, v_1, v_2, v_3. Come abbiamo visto sopra, è sperimentalmente rilevante il valore p_0 dell'isobara che soddisfa la (14.44).
Al crescere della temperatura, le tre radici v_1, v_2, v_3 si avvicinano e, per una ben definita temperatura, la temperatura critica $T_{\rm cr}$, finiscono per coincidere. L'equazione (14.45) deve assumere la forma

$$p_{\rm cr}\,(v - v_{\rm cr})^3 \; = \; 0\,, \tag{14.46}$$

dove $p_{\rm cr}$ è la pressione dell'isobara corrispondente.
Riscriviamo la (14.45) con i parametri $p_{\rm cr}$ e $T_{\rm cr}$ e confrontiamola con lo sviluppo (14.46):

$$\begin{array}{lllll} p_{\rm cr}\, v^3 & -\,(bp_{\rm cr} + RT_{\rm cr})\; v^2 & +\, a\, v & -\, ab & = \; 0\,, \\ p_{\rm cr}\, v^3 & -\, 3p_{\rm cr}v_{\rm cr}\, v^2 & +\, 3p_{\rm cr}v_{\rm cr}^2 v & -\, p_{\rm cr}v_{\rm cr}^3 & = \; 0\,. \end{array} \tag{14.47}$$

Uguagliando i coefficienti dei termini simili, si ottengono i valori critici di volume molare, pressione e temperatura in funzione dei parametri a, b di Van der Waals:

$$v_{\rm cr} = 3b\,, \qquad p_{\rm cr} = \frac{a}{27b^2}\,, \qquad T_{\rm cr} = \frac{8a}{27Rb} \tag{14.48}$$

Si può verificare che lo stesso risultato si ottiene imponendo che l'isoterma critica abbia un flesso in corrispondenza del punto critico,

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T = 0\,, \qquad \left(\frac{\partial^2 p}{\partial v^2}\right)_T = 0\,, \tag{14.49}$$

dove la pressione p è data dalla (14.40).
La teoria di Van der Waals è quindi in grado di prevedere l'esistenza del punto critico.
Dalla (14.48) si può vedere che secondo la teoria di Van der Waals i valori critici sono legati dalla relazione

$$\frac{RT_{\rm cr}}{p_{\rm cr}v_{\rm cr}} \; = \; K_{\rm cr} \; = \; 2.67\,, \tag{14.50}$$

dove la costante $K_{\rm cr}$ è detta coefficciente critico. Sperimentalmente di osservano valori di $K_{\rm cr}$ maggiori di quello previsto dalla teoria, ad esempio 3.03 per H_2 e 4.49 per CO_2.

Legge degli stati corrispondenti

L'andamento qualitativo delle isoterme di Van der Waals è uguale per tutti i gas reali. I parametri a e b che compaiono nell'equazione (14.28) sono però diversi per gas diversi.
È però possibile eliminare i valori di a e b dall'equazione di Van der Waals introducendo i tre parametri ridotti:

$$\pi = \frac{p}{p_{\rm cr}}\,, \qquad \omega = \frac{v}{v_{\rm cr}}\,, \qquad \tau = \frac{T}{T_{\rm cr}}\,. \tag{14.51}$$

Sostituendo $p = \pi p_{\rm cr}, v = \omega v_{\rm cr}, T = \tau T_{\rm cr}$ nell'equazione di Van der Waals (14.28) si ottiene

$$\left(\pi p_{\rm cr} + \frac{a}{\omega^2 v_{\rm cr}^2}\right)(\omega v_{\rm cr} - b) \; = \; R\,\tau\, T_{\rm cr}\,. \tag{14.52}$$

Sostituendo ulteriormente i valori $p_{\rm cr}, v_{\rm cr}, T_{\rm cr}$ dati dalla (14.48) e semplificando si ottiene infine l'equazione di stato ridotta, valida (approssimativamente) per tutti i gas reali:

$$\left(\pi + \frac{3}{\omega^2}\right)\left(\omega - \frac{1}{3}\right) = \frac{8}{3}\tau\,. \tag{14.53}$$

14.5.7 Proprietà termodinamiche del gas di Van der Waals

Energia interna

Esprimiamo il differenziale dell'energia interna molare in funzione di T e V:

$$\begin{aligned} du &= T\,ds - p\,dv = T\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_v dT + T\left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T dv - p\,dv \\ &= c_v\,dT + \left[T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v - p\right] dv \end{aligned} \tag{14.54}$$

Per il *gas ideale*,

$$p = \frac{RT}{v}; \qquad \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = \frac{R}{v} = \frac{p}{T} \tag{14.55}$$

per cui la (14.54) diviene

$$du = c_v\,dT\,. \tag{14.56}$$

L'energia interna dipende solo dalla temperatura.
Per un *gas di Van der Waals*

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2}; \qquad \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = \frac{R}{v-b} \tag{14.57}$$

per cui la (14.54) diviene

$$du = c_v\,dT + \left[\frac{TR}{v-b} - p\right] dv = c_v\,dT + \frac{a}{v^2}\,dv\,. \tag{14.58}$$

Per un gas di Van der Waals l'energia interna dipende anche dal volume, perché dal volume dipende l'intensità delle forze di attrazione: aumentando il volume molare aumentano le distanze medie tra le molecole e quindi aumenta l'energia potenziale d'interazione.

Effetto Joule: espansione libera

Riprendiamo in considerazione l'espansione libera (introdotta al § 10.4).
In accordo con la (14.54), il coefficiente di Joule è

$$\eta = \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_u = -\frac{1}{c_v}\left[T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v - p\right] \tag{14.59}$$

Per il *gas ideale*, tenendo conto della (14.55), si ha

$$\eta = 0\,. \tag{14.60}$$

Per un *gas di Van der Waals*, tenendo conto della (14.57), si ha

$$\eta = -\frac{1}{c_v}\frac{a}{v^2} < 0\,; \tag{14.61}$$

l'espansione libera di Joule provoca sempre il raffreddamento del gas di Van der Waals. Aumentando il volume, ad energia molare costante, aumenta l'energia potenziale e deve quindi ridursi l'energia cinetica media, legata alla temperatura.

Entalpia

Esprimiamo il differenziale dell'entalpia molare in funzione di T e p:

$$\begin{aligned} dh &= T\,ds + v\,dp \;=\; T\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_p dT + T\left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_T dp + v\,dp \\ &= c_p\,dT - \left[T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p - v\right] dp\,. \end{aligned} \tag{14.62}$$

Effetto Joule-Thomson

Riprendiamo in considerazione l'espansione di Joule-Thomson (introdotta al § 10.5).
In accordo con la (14.62), il coefficiente di Joule-Thomson è

$$\mu_J \;=\; \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_h \;=\; \frac{1}{c_p}\left[T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p - v\right] \tag{14.63}$$

Per il *gas ideale*, ricordando l'equazione di stato, è facile verificare che $\mu_J = 0$.
Passiamo ora al *gas di Van der Waals*. Poiché la derivata di v rispetto a T è di difficile calcolo per l'equazione di Van der Waals, conviene sostituire, facendo uso dell'identità (7.51),

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p \;=\; -\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v \tag{14.64}$$

ed esprimere il coefficiente di Joule-Thomson come

$$\mu_J \;=\; -\frac{1}{c_p}\,\frac{T\left(\dfrac{\partial p}{\partial T}\right)_v + v\left(\dfrac{\partial p}{\partial v}\right)_T}{\left(\dfrac{\partial p}{\partial v}\right)_T}\,. \tag{14.65}$$

Sostituendo al numeratore della (14.65)

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = \frac{R}{v-b}\,, \qquad \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T = -\frac{RT}{(v-b)^2} + \frac{2a}{v^3} \tag{14.66}$$

ed approssimando la derivata al numeratore con l'espressione del gas ideale

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T \simeq -\frac{RT}{v^2} \tag{14.67}$$

si ottiene

$$\begin{aligned} \mu_J &\simeq \frac{1}{c_p}\,\frac{v^2}{RT}\left[\frac{RT}{v-b} - \frac{RTv}{(v-b)^2} + \frac{2a}{v^2}\right] \\ &\simeq \frac{1}{c_p}\left[\frac{2a}{RT} + \frac{v^2}{v-b} - \frac{v^3}{(v-b)^2}\right] \\ &\simeq \frac{1}{c_p}\left[\frac{2a}{RT} - b\right]. \end{aligned} \tag{14.68}$$

Dalla (14.68) si può vedere che

- se $2a/RT > b$ l'espansione provoca raffreddamento
- se $2a/RT < b$ l'espansione provoca riscaldamento

Consideriamo, nell'approssimazione di sfere rigide, i due casi limite:

1. Molecole puntiformi, cioè $b = 0$; in tal caso l'espansione di Joule-Thomson provoca raffreddamento: $\mu_J \simeq 2a/c_pRT$.
2. Assenza di forze intermolecolari, cioè $a = 0$; in tal caso l'espansione di Joule-Thomson provoca riscaldamento: $\mu_J \simeq -b/c_p$.

Parte IV

Termodinamica dei processi irreversibili

Capitolo 15

Introduzione alla termodinamica dei processi irreversibili

15.1 Richiami sulla termodinamica dell'equilibrio

La termodinamica classica dell'equilibrio è in grado di descrivere solo sistemi che si trovano in equilibrio termodinamico.
In tale contesto è comunque possibile affrontare alcuni problemi relativi ai processi irreversibili.

Criteri di evoluzione spontanea

Per un sistema isolato, il principio fondamentale della termodinamica macroscopica dell'equilibrio fornisce il criterio di evoluzione; la trasformazione da uno stato di equilibrio iniziale vincolato ad uno stato di equilibrio finale libero è accompagnato dall'aumento della funzione entropia S.
Come abbiamo poi visto, il criterio di evoluzione può essere riformulato nella rappresentazione dell'energia e adattato a diverse condizioni sperimentali utilizzando le diverse funzioni termodinamiche ottenute mediante le trasformate di Legendre.

Calcolo delle variazioni di entropia

L'entropia S è una funzione di stato. La sua variazione tra uno stato iniziale e uno stato finale può essere calcolata per integrazione lungo percorsi *reversibili*.

Esempio 1: Per un sistema chiuso, senza reazioni chimiche o trasformazioni di fase,

$$T\,dS \;=\; dU + p\,dV \;=\; đQ_{\text{rev}}\,. \tag{15.1}$$

Esempio 2: Per un sistema aperto ad un componente,

$$T\,dS \;=\; dU + p\,dV - \mu\,dn \;=\; đQ_{\text{rev}} + Ts\,dn\,. \tag{15.2}$$

Esempio 3: Per un sistema chiuso in cui avvengono reazioni chimiche (§ 11.4),

$$T\,dS \;=\; dU + p\,dV + n_0 A\,d\xi \;=\; đQ_{\text{rev}} + n_0 A\,d\xi\,, \tag{15.3}$$

dove A è l'affinità e ξ è il grado di avanzamento della reazione.

Nei primi due esempi la variazione reversibile di entropia è legata al flusso reversibile di calore e di entalpia molare. Nel terzo esempio c'e' anche una variazione di entropia legata a processi chimici interni al sistema; si ricordi che per una reazione chimica è possibile utilizzare le formule per le trasformazioni reversibili purché sussistano gli equilibri meccanico e termico.

Stabilità dell'equilibrio termodinamico

I sistemi termodinamici isolati sono soggetti a fluttuazioni locali di energia e densità. La stabilità dell'equilibrio termodinamico è legata alla curvatura delle funzioni termodinamiche rispetto alle variabili estensive e intensive. In particolare, la stabilità richiede che siano positivi i calori specifici e le compressibilità.
Grandi fluttuazioni possono portare a instabiità e transizioni di fase.

15.2 Termodinamica macroscopica del non equilibrio

È possibile, ed entro quali limiti, una descrizione macroscopica dei processi irreversibili?

Scopi principali della nostra indagine sono rispondere alle seguenti domande:

- È possibile definire dei criteri di evoluzione nell'ambito dei processi irreversibili (cioè con stato finale non di equilibrio)?
- Si possono definire dei criteri di stabilità per gli stati di non equilibrio? Ed è possibile stabilire un collegamento tra instabilità ed evoluzione, per esempio per i sistemi biologici?
- Si possono descrivere i fenomeni di accoppiamento tra processi irreversibili, per cui uno dei due processi si svolga contro il suo verso naturale?

Allo scopo, è necessario definire e misurare l'entropia e le sue variazioni anche per stati non di equilibrio.

Concetti base

a) Si considera la variazione locale di entropia dS, ovvero la variazione per ogni singolo elemento di volume del sistema, supposto in equilibrio locale.
b) La variazione di entropia di un sistema viene scomposta in due contributi: $dS = d_eS + d_iS$, dove
   - d_eS rappresenta il flusso di entropia tra il sistema e il suo ambiente
   - d_iS rappresenta la creazione di entropia all'interno del sistema
c) L'aspetto locale di d_eS e d_iS fa sì che l'attenzione sia sempre centrata solo sull'entropia, indipendentemente dalle condizioni del sistema. Non si fa uso degli altri potenziali termodinamici. Il criterio unico di evoluzione è
$$\boxed{d_iS \ > \ 0\,.} \tag{15.4}$$
d) Un formalismo differente è sviluppato per sistemi discreti e per sistemi continui.
e) La produzione di entropia viene espressa come prodotto di una forza generalizzata per un flusso generalizzato.

Nel seguito di questo Capitolo faremo due esempi per introdurre due concetti basilari, quello di equilibrio locale e quello di stato stazionario di non equilibrio. Nel Capitolo 16 studieremo l'espressione della produzione di entropia. Nel Capitolo 17 studieremo l'accoppiamento di processi irreversibili. Nel Capitolo 18 considereremo sistemi mantenuti in uno stato stazionario di non equilibrio ad opera di vincoli esterni.

15.2.1 Esempio 1: equilibrio locale

Consideriamo una sbarra metallica omogenea di lunghezza ℓ.
Inizialmente le due estremità della sbarra sono a contatto con due serbatoi alle temperature T_1 e T_2, con $T_2 > T_1$ (Fig. 15.1). La sbarra si trova in uno stato iniziale di non-equilibrio termico.
Ad un certo istante la sbarra viene isolata dai due serbatoi. Si innesca un processo irreversibile che porta la sbarra ad uno stato finale di equilibrio alla temperatura finale
$$T_f \ = \frac{T_1 + T_2}{2}\,. \tag{15.5}$$

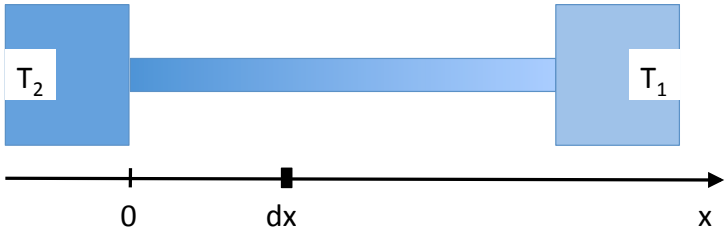

Figura 15.1: Sbarra di lunghezza ℓ collegata alle due estremità a due serbatoi a temperature T_1 e T_2, con $T_2 > T_1$.

Ci poniamo come obiettivo il calcolo della variazione di entropia $\Delta S = S_f - S_i$ dallo stato iniziale allo stato finale.
Lo stato iniziale non è uno stato di equilibrio, per cui l'entropia iniziale della sbarra S_i non è definita. Possiamo superare la difficoltà procedendo nel modo seguente.
Consideriamo una sezione della sbarra a distanza x dall'estremo più caldo e di spessore infinitesimo dx. Introduciamo l'ipotesi fondamentale che la sezione di spessore dx possa essere considerata in uno stato di *equilibrio locale*. Allo stato iniziale la temperatura nella sezione dx è allora data da:

$$T_i(x) \;= T_2 \;-\; \frac{T_2 - T_1}{\ell}\, x\,. \tag{15.6}$$

Durante la trasformazione, la sezione dx passa (quasi) reversibilmente dalla temperatura $T_i(x)$ alla temperatura T_f. La sua variazione di entropia è

$$dS(x) \;=\; \int_{T_i(x)}^{T_f} \frac{C_p \lambda\, dx}{T}\, dT \;=\; C_p\, \lambda\, dx\, \ln \frac{T_f}{T_i(x)}\,, \tag{15.7}$$

dove λ è la densità lineare e C_p la capacità termica per unità di massa. La variazione $dS(x)$ è positiva o negativa a seconda che la sezione aumenti o diminuisca la sua temperatura durante il processo irreversibile.
Per l'intera sbarra, la variazione di entropia è

$$\Delta_i S \;=\; C_p\, \lambda \int_0^{\ell} \ln \frac{T_f}{T_i(x)}\, dx \;>\; 0\,, \tag{15.8}$$

dove l'indice i sta ad indicare che $\Delta_i S$ corrisponde a creazione di entropia.
Per verificare velocemente che l'integrale (15.8) è positivo, è conveniente considerare due sezioni dx simmetriche rispetto al punto centrale $x = \ell/2$, per il quale $T_i = T_f$. Le temperature iniziali delle due sezioni sono rispettivamente $T_f + \Delta T$ e $T_f - \Delta T$. Il contributo delle due sezioni all'integrale (15.8) è proporzionale a

$$\ln T_f - \ln(T_f - \Delta T) + \ln T_f - \ln(T_f + \Delta T) \;>\; 0\,.$$

Generalizzando: per molti sistemi in stato di non equilibrio è possibile considerare una situazione di equilibrio locale delle loro singole parti, piccole rispetto all'intero sistema ma ancora macroscopiche. L'equilibrio locale si realizza se i processi collisionali sono sufficientemente intensi da garantire l'uniformità locale della temperatura.
Si può pensare all'equilibrio locale come realizzabile con un adeguato numero di vincoli imposti al sistema, in modo da congelare la situazione locale istantanea.

15.2.2 Esempio 2: stati stazionari di non equilibrio

Consideriamo ancora una sbarra metallica omogenea di lunghezza ℓ collegata alle due estremità a due serbatoi a temperature T_1 e T_2, con $T_2 > T_1$ (Fig. 15.1). Questa volta, al contrario che nell'esempio precedente, manteniamo indefinitamente il contatto con i due serbatoi.
La sbarra si trova in uno stato

– di *non equilibrio*, con una distribuzione delle temperature lungo la sua lunghezza,
– *stazionario*, in quanto la distribuzione delle temperature non varia nel tempo.

La sbarra è soggetta ad un flusso di calore

$$I_Q = \frac{đQ}{dt} \tag{15.9}$$

che si propaga dal serbatoio 2 al serbatoio 1 attraverso la sbarra stessa. Le quantità di calore rispettivamente ceduta dal serbatoio 2 ed assorbita dal serbatoio 1 in un dato tempo sono uguali,

$$|Q_1| = |Q_2| \,. \tag{15.10}$$

Variazioni di entropia dei serbatoi

Calcoliamo le variazioni di entropia per unità di tempo dei due serbatoi:

$$\frac{dS_2}{dt} = \frac{1}{T_2}\frac{đQ_2}{dt} < 0 \,, \qquad \frac{dS_1}{dt} = \frac{1}{T_1}\frac{đQ_1}{dt} > 0 \,. \tag{15.11}$$

Poiché per i serbatoi $Q_2 < 0, Q_1 > 0$ e $T_1 < T_2$, la variazione di entropia nell'unità di tempo del sistema costituito dai due serbatoi è positiva. Globalmente c'e' produzione di entropia.

Variazione di entropia della sbarra

Per ogni elemento dx di lunghezza della sbarra l'entropia S deve rimanere costante nel tempo, perché lo stato di equilibrio locale non cambia durante un processo irreversibile stazionario. Pertanto anche per tutta la sbarra l'entropia non cambia:

$$\frac{dS}{dt} = 0 \,. \tag{15.12}$$

Conviene suddividere la variazione di entropia per unità di tempo in tre componenti:

1) Flusso entrante, collegato alla variazione di entropia del serbatoio T_2

$$\frac{dS_{\text{in}}}{dt} = -\frac{dS_2}{dt} > 0 \,. \tag{15.13}$$

2) Flusso uscente, collegato alla variazione di entropia del serbatoio T_1

$$\frac{dS_{\text{out}}}{dt} = -\frac{dS_1}{dt} < 0 \,. \tag{15.14}$$

3) Creazione di entropia all'interno della sbarra

$$\frac{d_iS}{dt} = > 0 \,. \tag{15.15}$$

La somma dei flussi di entropia entrante ed uscente dalla sbarra è negativa,

$$\frac{d_eS}{dt} = \frac{dS_{\text{in}}}{dt} + \frac{dS_{\text{out}}}{dt} < 0 \,. \tag{15.16}$$

Globalmente per la sbarra, nello stato stazionario,

$$\frac{dS}{dt} = \frac{d_eS}{dt} + \frac{d_iS}{dt} = 0 \,. \tag{15.17}$$

Il processo irreversibile stazionario del sistema sbarra + serbatoi è caratterizzato dalla creazione di entropia all'interno della sbarra, dovuta al flusso di calore in presenza di un gradiente di temperatura.
Localmente, per ogni elemento della sbarra, il flusso uscente è maggiore del flusso entrante a causa della produzione locale di entropia.

Capitolo 16

Produzione di entropia

Come abbiamo accennato al § 15.2, il criterio unico di evoluzione per i processi irreversibili può essere espresso come $d_iS > 0$, cioè la produzione di entropia è positiva.
In questo Capitolo vogliamo studiare le modalità di produzione di entropia in diversi tipi di sistemi termodinamici. Considereremo prima sistemi discreti, cioè costituiti da un numero finito di sottosistemi omogenei (§ 16.1). Passeremo poi ai sistemi continui (§ 16.2) e concluderemo con alcune considerazioni si concetti di forze e flussi generalizzati (§ 16.4).

16.1 Produzione di entropia in sistemi discreti

Lo studio di sistemi discreti consente di comprendere in modo elementare i meccanismi di produzione dell'entropia in termini di squilibri finiti di grandezze intensive e di flussi di grandezze estensive.
Va però chiarito che il concetto di equilibrio locale, introdotto al § 15.2 ed essenziale per la trattazione termodinamica dei fenomeni irreversibili, è più problematico nel caso dei sistemi discreti rispetto al caso dei sistemi continui, come la sbarra degli esempi del § 15.2.

16.1.1 Sistemi chiusi e isolati

Riprendiamo in considerazione alcuni semplici casi già studiati al § 6.2, quando abbiamo introdotto il ruolo delle coordinate intensive per descrivere gli stati di equilibrio termico, meccanico e chimico. Focalizziamo ora l'attenzione ora sui processi irreversibili.

Esempio 1: due sottosistemi a temperature diverse

Consideriamo un sistema isolato, diviso in due sotto-sistemi omogenei da una parete fissa debolmente conduttrice. I due sottosistemi si trovano a temperature diverse, rispettivamente $T^{(1)}$ e $T^{(2)}$, con $T^{(1)} < T^{(2)}$ (Fig. 16.1, a sinistra).
La variazione dS di entropia dovuta al passaggio irreversibile di energia $dU = đQ$ dal sottosistema più caldo al sottosistema più freddo può essere calcolata utilizzando la formula (6.7) nell'ipotesi che il processo sia sufficientemente lento da mantenere omogenei i due sottosistemi, ovvero che i due sottosistemi possano essere considerati in quasi-equilibrio locale; in tal caso

$$dS = \frac{1}{T^{(1)}}\, dU^{(1)} + \frac{1}{T^{(2)}}\, dU^{(2)} = \left[\frac{1}{T^{(1)}} - \frac{1}{T^{(2)}}\right] dU^{(1)} \;>\; 0\,. \tag{16.1}$$

Poiché la variazione di entropia dS non è dovuta a scambi con l'esterno del sistema, $dS = d_iS$. Il processo irreversibile crea quindi produzione di entropia all'interno del sistema:

$$\frac{d_iS}{dt} \;=\; \left[\frac{1}{T^{(1)}} - \frac{1}{T^{(2)}}\right] \frac{dU^{(1)}}{dt} \;>\; 0\,, \tag{16.2}$$

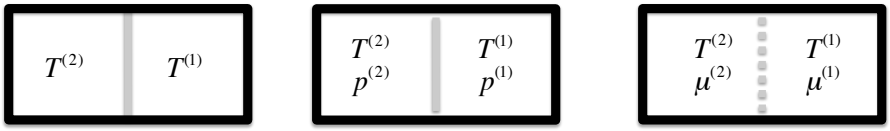

Figura 16.1: Sistema diviso in due sottosistemi: a diverse temperature (sinistra), a diverse temperature e pressioni (al centro), a diverse temperature e potenziali chimici (a destra).

che può essere vista come il prodotto di una forza generalizzata, differenza finita di una grandezza estensiva, in questo caso la temperatura, per il flusso della grandezza estensiva coniugata, in questo caso l'energia:

$$\frac{d_iS}{dt} = \left[\text{forza generalizzata } \Delta\left(\frac{1}{T}\right)\right] \times \left[\text{flusso } \frac{dU}{dt}\right] . \tag{16.3}$$

Nota 1: Si faccia attenzione che la forza generalizzata coniugata al flusso di energia è la differenza degli inversi delle temperature $\Delta(1/T)$, non la differenza delle temperature ΔT.

Nota 2: Nell'esempio considerato sopra il flusso di energia dU/dt corrisponde al flusso di calore $đQ/dt$.

Esempio 2: due sottosistemi a T e p diverse

Consideriamo ora un sistema isolato, diviso in due sotto-sistemi omogenei da una parete mobile, sempre debolmente conduttrice. I due sottosistemi si trovano a temperature diverse $T^{(1)}$ e $T^{(2)}$, con $T^{(1)} < T^{(2)}$, e pressioni diverse $p^{(1)}$ e $p^{(2)}$, con $p^{(1)} < p^{(2)}$ (Fig. 16.1, al centro).
La variazione dS di entropia dovuta allo scambio irreversibile di energia dU e di volume dV tra i due sottosistemi è, sempre nell'ipotesi che il processo sia sufficientemente lento da mantenere omogenei i due sottosistemi (quasi-equilibrio locale),

$$dS = \left[\frac{1}{T^{(1)}} - \frac{1}{T^{(2)}}\right] dU^{(1)} + \left[\frac{p^{(1)}}{T^{(1)}} - \frac{p^{(2)}}{T^{(2)}}\right] dV^{(1)} > 0 . \tag{16.4}$$

La produzione di entropia

$$\frac{d_iS}{dt} = \Delta\left(\frac{1}{T}\right) \frac{dU}{dt} + \Delta\left(\frac{p}{T}\right) \frac{dV}{dt} \tag{16.5}$$

è esprimibile come somma di prodotti di forze generalizzate per flussi coniugati:

$$\frac{d_iS}{dt} = \sum_k \left[(\text{forza generalizzata})_k \times (\text{flusso})_k\right] . \tag{16.6}$$

Nota: In questo esempio, al contrario dell'esempio precedente, $dU = T\,dS - p\,dV \neq đQ$; la produzione di entropia, calcolata a partire dalla (15.1), dipende dal flusso di calore $đQ = dU + p\,dV$.

Potenziale elettro-chimico

In presenza di un potenziale elettrico ϕ, il lavoro elettrico elementare è espresso come

$$\phi\,dq = \phi z F\,dn , \tag{16.7}$$

dove dq è l'elemento di carica elettrica. Al secondo membro il lavoro elettrico è espresso in funzione di dn facendo uso della costante di Faraday $F = 96485\,\mathrm{C/mol}$; z è il numero di cariche presenti sul costituente elementare.

Il bilancio energetico può essere scritto come

$$dU \;=\; T\,dS - p\,dV + (\mu + \phi z F)\,dn \;=\; T\,dS - p\,dV + \tilde{\mu}\,dn\,, \tag{16.8}$$

dove $\tilde{\mu} = \mu + \phi z F$ è detto potenziale elettro-chimico (le due componenti elettrica e chimica non possono essere separate sperimentalmente).
La variazione entropica è

$$dS \;=\; \frac{1}{T}\,dU + \frac{p}{T}\,dV - \frac{\tilde{\mu}}{T}\,dn\,. \tag{16.9}$$

Esempio: Consideriamo un sistema discreto diviso in due sottosistemi, con temperature, potenziali elettrici e chimici rispettivamente $T^{(1)}, \phi^{(1)}, \mu^{(1)}$ e $T^{(2)}, \phi^{(2)}, \mu^{(2)}$. La produzione di entropia dovuta al trasporto di energia e materia è

$$\frac{d_i S}{dt} \;=\; \Delta\left(\frac{1}{T}\right)\frac{dU}{dt} \;+\; \Delta\left(-\frac{\tilde{\mu}}{T}\right)\frac{dn}{dt}\,, \tag{16.10}$$

dove $\tilde{\mu}^{(k)} = \mu^{(k)} + \phi^{(k)} z F$, con $k = 1, 2$.

16.1.2 Sistemi chiusi ma non isolati

Consideriamo ora il caso di sistemi sempre discreti e chiusi, ma non più isolati.

Solo scambio termico con l'esterno

Consideriamo ora un sistema chiuso da pareti fisse debolmente conduttrici, diviso in due sistemi omogenei da una parete fissa debolmente conduttrice. La variazione di energia dU di entrambi i sottosistemi può avvenire solo per scambio di calore, non solo tra i due sottosistemi ($đQ_i$) ma anche tra i sottosistemi e l'ambiente circostante ($đQ_e$).
La variazione infinitesima di entropia dell'intero sistema, nell'ipotesi di quasi-equilibrio locale dei due sottosistemi, può essere scritta considerando separatamente i due sottosistemi oppure separando gli scambi di calore con l'ambiente rispetto agli scambi tra i sottosistemi:

$$\begin{aligned} dS \;=\; dS^{(1)} + dS^{(2)} \;&=\; \left[\frac{đQ_e^{(1)}}{T^{(1)}} + \frac{đQ_i^{(1)}}{T^{(1)}}\right] \;+\; \left[\frac{đQ_e^{(2)}}{T^{(2)}} + \frac{đQ_i^{(2)}}{T^{(2)}}\right] \\ &=\; \underbrace{\frac{đQ_e^{(1)}}{T^{(1)}} + \frac{đQ_e^{(2)}}{T^{(2)}}}_{d_e S} \;+\; \underbrace{đQ_i^{(1)}\left[\frac{1}{T^{(1)}} - \frac{1}{T^{(2)}}\right]}_{d_i S} \end{aligned} \tag{16.11}$$

Possiamo quindi separare due contributi alla variazione di entropia dS:

- il flusso di entropia $d_e S/dt$ dovuto allo scambio di calore con l'ambiente; il suo contributo può essere positivo o negativo;
- la produzione di entropia $d_i S/dt > 0$ dovuta allo scambio di calore indotto dalla differenza di temperatura tra i due sottosistemi.

Il criterio di evoluzione per i processi irreversibili espresso dal Postulato fondamentale della Termodinamica macroscopica dell'equilibrio, $\Delta S > 0$ (§ 5.2), vale solo per i sistemi isolati. Per sistemi non isolati abbiamo introdotto criteri di evoluzione basati sulle variazioni delle diverse funzioni termodinamiche (Capitolo 8).
Nella Termodinamica dei processi irreversibili c'è un solo criterio di evoluzione, valido per tutti i sistemi:

$$\frac{d_i S}{dt} \;>\; 0\,. \tag{16.12}$$

Reazione chimica a temperatura e pressione costanti

Consideriamo ora un sistema omogeneo, chiuso ma non isolato, sede di una reazione chimica. Riprendiamo l'espressione di una generica reazione chimica introdotta al § 11.4

$$-\nu_1 A_1 - \nu_2 A_2 \rightleftharpoons \nu_3 A_3 + \nu_4 A_4 \,. \tag{16.13}$$

Ricordiamo che, sempre al § 11.4, abbiamo definito anche i concetti di grado di avanzamento ξ, tale che le variazioni dn_k dei reagenti e prodotti sono espresse come

$$dn_k \;=\; \nu_k \, d\xi \tag{16.14}$$

e di affinità

$$A \;=\; -\sum\nolimits_k \mu_k \nu_k \,. \tag{16.15}$$

Supponiamo che la reazione avvenga temperatura e pressione costanti. In tali condizioni il potenziale termodinamico più adatto è la funzione di Gibbs $G = H - TS$. In termini di funzione di Gibbs, il criterio di evoluzione, come abbiamo visto al § 11.4, è

$$dG \;=\; -n_0 \, A \, d\xi \;<\; 0 \,, \tag{16.16}$$

dove n_0 è un fattore di scala.
Abbiamo visto, sempre al § 11.4, che la variazione di entropia è:

$$\begin{aligned} dS \;&=\; \frac{1}{T}\,dU \;+\; \frac{p}{T}\,dV \;-\; \sum_k \frac{\mu_k}{T}\,dn_k \\ &=\; \frac{1}{T}\text{đ}Q \;+\; n_0\,\frac{A}{T}\,d\xi \\ &=\; d_e S \;+\; d_i S \,. \end{aligned} \tag{16.17}$$

Il primo termine corrisponde alla variazione di entropia dovuta allo scambio di calore con l'ambiente, e può essere sia positivo che negativo. Il secondo termine corrisponde alla creazione di entropia.
Il criterio di evoluzione (16.16) può quindi essere ri-espresso nella rappresentazione dell'entropia, anche se il sistema non è isolato, in termini di creazione di entropia:

$$\frac{d_i S}{dt} \;=\; n_0\,\frac{A}{T}\,\frac{d\xi}{dt} \;=\; n_0\,\frac{A}{T}\,v \;>\; 0 \,; \tag{16.18}$$

la grandezza $v = d\xi/dt$ è la velocità di reazione.
Anche la (16.18) ha la forma del prodotto di una forza (A/T) per un flusso (v).

Reazioni chimiche accoppiate

Più reazioni chimiche possono avvenire contemporaneamente nello stesso contenitore. In tal caso la produzione di entropia si esprime come somma dei contributi delle singole reazioni:

$$\frac{d_i S}{dt} \;=\; \frac{1}{T}\sum_\rho A_\rho \, v_\rho \;>\; 0 \,. \tag{16.19}$$

La creazione totale di entropia (16.19) deve essere positiva. Può però avvenire che singole reazioni avvengano nel verso di una produzione negativa di entropia.
L'accopiamento di processi irreversibili può rendere possibile lo svolgimento di uno o più processi nel verso della diminuzione di entropia grazie al maggiore aumento di entropia degli altri processi accoppiati

16.1.3 Sistemi aperti

Un sistema aperto è in grado di scambiare materia con l'ambiente circostante. Ci siamo già occupati brevemente dei sistemi aperti al § 11.3. Generalizzando le (11.39) e (11.40) al caso di più componenti, il bilancio energetico di un sistema aperto si può scrivere

$$\begin{aligned} dU &= T\,dS - p\,dV + \sum\nolimits_k \mu_k\,dn_k \\ &= T\sum\nolimits_k n_k\,ds_k - p\,dV + \sum\nolimits_k h_k\,dn_k \\ &= đQ - p\,dV + \sum\nolimits_k h_k\,dn_k\,, \end{aligned} \tag{16.20}$$

dove h_k è l'entalpia molare del componente k-mo.
Spesso la variazione di energia (16.20) viene scritta

$$dU = d\Phi - p\,dV\,, \tag{16.21}$$

dove il termine

$$d\Phi = T\sum n_k\,ds_k + \sum h_k\,dn_k = đQ + \sum h_k\,dn_k$$

rappresenta la somma delle energie scambiate per contatto termico (conduzione) $đQ$ e per convezione $\sum h_k\,dn_k$.
Sostituendo dU dato dalla (16.21) nell'equazione di Gibbs, la variazione di entropia diviene

$$\begin{aligned} dS &= \frac{1}{T}\,dU + \frac{p}{T}\,dV - \sum\nolimits_k \frac{\mu_k}{T}\,dn_k \\ &= \frac{1}{T}\,d\Phi - \sum\nolimits_k \frac{\mu_k}{T}\,dn_k\,, \end{aligned} \tag{16.22}$$

dove il primo termine nella (16.22) rappresenta la variazione entropica dovuta al flusso di energia (conduzione + convezione), il secondo rappresenta la variazione entropica dovuta al flusso di materia.
La variazione entropica è in questo caso dovuta unicamente agli scambi con l'ambiente, $dS = d_eS$.

Due sottosistemi divisi da un setto permeabile

Consideriamo ora un sistema isolato, diviso in due sotto-sistemi omogenei da una parete porosa debolmente conduttrice. I due sottosistemi si trovano a temperature diverse $T^{(1)}$ e $T^{(2)}$, con $T^{(1)} < T^{(2)}$, pressioni $p^{(1)}$ e $p^{(2)}$, con $p^{(1)} < p^{(2)}$ e potenziali chimici diversi $\mu^{(1)}$ e $\mu^{(2)}$, con $\mu^{(1)} < \mu^{(2)}$ (Fig. 16.1, a destra).
I due sottosistemi possono essere considerati come due sistemi aperti con un solo componente. Possiamo ancora esprimere la variazione di energia interna di ciascuno dei due sottosistemi nella forma (16.21), dove $d\Phi = đQ + h\,dn$ è ancora l'energia termica scambiata sia per conduzione che per convezione.
La variazione di entropia di ciascuno dei due sottosistemi è data dalla (16.22):

$$dS = \frac{1}{T}\,d\Phi - \frac{\mu}{T}\,dn\,. \tag{16.23}$$

La variazione dS di entropia dell'intero sistema è dovuta allo scambio irreversibile di energia dU e di materia dn tra i due sottosistemi. Sempre nell'ipotesi che il processo sia sufficientemente lento da mantenere omogenei i due sottosistemi,

$$dS = \left[\frac{1}{T^{(1)}} - \frac{1}{T^{(2)}}\right] d\Phi^{(1)} - \left[\frac{\mu^{(1)}}{T^{(1)}} - \frac{\mu^{(2)}}{T^{(2)}}\right] dn^{(1)} > 0\,. \tag{16.24}$$

La produzione di entropia

$$\frac{d_iS}{dt} = \Delta\left(\frac{1}{T}\right)\frac{d\Phi}{dt} + \Delta\left(-\frac{\mu}{T}\right)\frac{dn}{dt} \tag{16.25}$$

è ancora esprimibile come somma di prodotti

$$\frac{d_iS}{dt} = \sum_k \left[(\text{forza generalizzata})_k \times (\text{flusso})_k\right] . \tag{16.26}$$

Reazione chimica in un sistema aperto

Se una reazione chimica avviene in un sistema aperto, la (16.22) viene modificata aggiungendo il termine di creazione di entropia

$$dS = \underbrace{\frac{1}{T}\,d\Phi - \sum\nolimits_k \frac{\mu_k}{T}\,dn_k}_{d_eS} + \underbrace{\frac{A}{T}\,d\xi}_{d_iS} . \tag{16.27}$$

16.2 Sistemi continui: forze e flussi

Dalla discussione dei processi irreversibili nei sistemi discreti del § 16.1 sono emersi i concetti di forza generalizzata e flusso generalizzato. Tali concetti possono essere precisati in modo più rigoroso con riferimento ai sistemi continui.

16.2.1 Flussi generalizzati

Nel § 16.1 abbiamo introdotto due tipi di flussi generalizzati:

- flussi di natura scalare, ad esempio la velocità delle reazioni chimiche $v = d\xi/dt$;
- flussi di natura vettoriale, caratterizzati da una direzione, ad esempio il flusso di energia o di materia.

Anche nei sistemi continui considereremo flussi sia scalari che vettoriali.

16.2.2 Flussi generalizzati di grandezze conservative

Vogliamo esprimere il Primo Principio della Termodinamica in termini locali, adatti alla trattazione dei processi irreversibili. In altri termini, vogliamo dare forma analitica alla conservazione locale dell'energia. Per un sistema continuo è necessario dare forma locale anche alla conservazione della materia. sia per sistemi a un componente che per sistemi a più componenti.
La variazione nel tempo di una data grandezza coservativa in un volume V avviene per trasporto attraverso la superficie A che delimita il volume. Il teorema di Gauss

$$\int_A \vec{J}\cdot\hat{n}\,dA = \int_V \vec{\nabla}\cdot\vec{J}\,dV . \tag{16.28}$$

consente di scrivere l'equazione differenziale di continuità.

Conservazione della massa (un componente)

La conservazione locale della massa viene espressa usando l'equazione di continuità per la densità $\rho = m/dV$:

$$\frac{\partial\rho}{\partial t} = -\vec{\nabla}\cdot\vec{J}_m , \tag{16.29}$$

dove $\vec{J}_m$ è il flusso di massa.

Conservazione della massa (più componenti)

Per un sistema a più componenti in cui non avvengano reazioni chimiche, conviene riferirsi all'equazione di continuità per la densità numerica $c_i = dn_i/dV$:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = -\vec{\nabla} \cdot \vec{J}_i \,, \tag{16.30}$$

dove $\vec{J}_i$ è il flusso di moli del componente i-mo.

Conservazione dell'energia

L'equazione di continuità per la densità ρ_e di energia è

$$\frac{\partial \rho_e}{\partial t} = -\vec{\nabla} \cdot \vec{J}_e \,, \tag{16.31}$$

dove $\vec{J}_e$ è il flusso di energia.
La (16.31) rappresenta l'espressione locale del Primo Principio della Termodinamica.

Reazioni chimiche

In un sistema in cui avviene una reazione chimica, il numero n_i di moli del componente i-mo può variare ad opera di due diversi meccanismi: trasporto di materia (t) e reazione chimica (r):

$$\frac{\partial n_i}{\partial t} = \frac{\partial_t n_i}{\partial t} + \frac{\partial_r n_i}{\partial t} = -\int_V \vec{\nabla} \cdot \vec{J}_i \, dV + \int_V \nu_i \frac{d\xi}{dt} \, dV \,. \tag{16.32}$$

Introducendo il flusso chimico $J_{\rm ch} = v = d\xi/dt$, la (16.32) si può riscrivere in forma differenziale

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = -\vec{\nabla} \cdot \vec{J}_i + \nu_i \, J_{\rm ch} \,. \tag{16.33}$$

Nella (16.33) compaiono due flussi,

- un flusso vettoriale di materia $\vec{J}_i$ che descrive i processi di trasporto,
- un flusso scalare $J_{\rm ch}$ che descrive l'avanzamento della reazione chimica.

16.2.3 Flusso e produzione di entropia

Il concetto di flusso nei sistemi non conservativi si può applicare anche al caso dell'entropia, che è tipicamente una grandezza non conservativa.
Definiamo la densità locale di entropia s_v (entropia per unità di volume) mediante le formule

$$S = \int_V s_v \, dV \,, \qquad \frac{dS}{dt} = \int_V \frac{\partial s_v}{\partial t} \, dV \,. \tag{16.34}$$

Nota: Si noti che nello studio dei processi irreversibili nei sistemi continui si utilizzano le densità per unità di volume anziché le grandezze molari.

Consideriamo l'entropia S racchiusa in un volume V limitato dalla superficie A. Scomponiamo la variazione di entropia nell'unità di tempo nei due contributi dovuti a flusso e creazione:

$$\frac{dS}{dt} = \frac{d_e S}{dt} + \frac{d_i S}{dt} = -\int_A \vec{J}_s \cdot \hat{n} \, dA + \frac{d_i S}{dt} \,, \tag{16.35}$$

dove $\vec{J}_s$ è il flusso di entropia uscente dalla superficie A. Usando il teorema della divergenza passiamo agli integrali sul volume

$$\frac{dS}{dt} = -\int_V \vec{\nabla} \cdot \vec{J}_s \, dV + \int_V \sigma \, dV \,, \tag{16.36}$$

dove σ è la produzione locale di entropia (produzione di entropia per unità di volume).
In termini differenziali, la (16.36) diviene

$$\frac{\partial s_v}{\partial t} \;=\; -\vec{\nabla}\cdot\vec{J}_s \;+\; \sigma\,. \tag{16.37}$$

Il criterio generale di evoluzione per i sistemi continui è espresso dal fatto che la produzione locale di entropia deve essere positiva,

$$\boxed{\sigma > 0} \tag{16.38}$$

16.2.4 Forze generalizzate

Come per i flussi generalizzati, possiamo distinguere due tipi di forze generalizzate (dette anche forze termodinamiche o affinità):

- forze generalizzate di natura scalare, ad esempio, per le reazioni chimiche, l'affinità divisa per la temperatura $\mathcal{F}_{\rm ch} = A/T$;
- forze generalizzte di natura vettoriale, caratterizzate da una direzione; alle differenze finite del caso dei sistemi discreti si sostituiscono i gradienti delle grandezze intensive; ad esempio:

$$\vec{\mathcal{F}}_Q \;=\; \vec{\nabla}\left(\frac{1}{T}\right)\,, \quad \vec{\mathcal{F}}_i \;=\; \vec{\nabla}\left(-\frac{\mu_i}{T}\right) \tag{16.39}$$

16.3 Produzione locale di entropia

Riprendiamo in considerazione l'equazione di Gibbs che esprime la variazione reversibile dell'entropia per un sistema macroscopico:

$$T\,dS \;=\; dU + p\,dV - \sum\nolimits_i \mu_i dn_i\,. \tag{16.40}$$

Nel caso di processi irreversibili, l'equazione di Gibbs (16.40) può ancora essere considerata valida, purché applicata ad un volume V che è contemporaneamente

- sufficientemente piccolo perché le grandezze intensive possano essere considerate uniformi,
- sufficientemente grande perché le fluttuazioni statistiche possano essere considerate trascurabili;

in altri termini, ad un volume V considerato non troppo lontano dall'equilibrio termodinamico.
Se introduciamo le grandezze per unità di volume

$$s_v = S/V\,, \quad u_v = U/V\,, \quad c_i = n_i/V\,, \tag{16.41}$$

l'equazione di Gibbs (16.40) diventa

$$T\,d(s_v V) \;=\; d(u_v V) + p\,dV - \sum\nolimits_i \mu_i d(c_i V)\,, \tag{16.42}$$

da cui

$$V\left[T\,ds_v - du_v + \sum\nolimits_i \mu_i dc_i\right] \;=\; dV\left[-T\,s_v + u_v + p - \sum\nolimits_i \mu_i c_i\right] \tag{16.43}$$

L'espressione tra parentesi al secondo membro della (16.43) è uguale a zero; per vederlo basta moltiplicarla per V e confrontarla con la relazione di Eulero $G = U + pV - TS = \sum \mu_i n_i$.
Deve pertanto essere nulla anche l'espressione tra parentesi del primo membro della (16.43).

Equazione di Gibbs locale

Si dimostra così l'equazione di Gibbs locale, in cui non compare il volume V:

$$T\,ds_v \;=\; du_v - \sum\nolimits_i \mu_i\,dc_i \tag{16.44}$$

Dalla (16.44) si ottiene l'espressione della variazione temporale dell'entropia locale:

$$T\,\frac{\partial s_v}{\partial t} \;=\; \frac{\partial u_v}{\partial t} - \sum\nolimits_i \mu_i \frac{\partial c_i}{\partial t}\,. \tag{16.45}$$

Produzione locale di entropia

Inserendo nella (16.45) le equazioni di continuità

$$\frac{\partial s_v}{\partial t} = -\vec{\nabla}\cdot\vec{J}_s + \sigma\,, \quad \frac{\partial u_v}{\partial t} = -\vec{\nabla}\cdot\vec{J}_u\,, \quad \frac{\partial c_i}{\partial t} = -\vec{\nabla}\cdot\vec{J}_i + \nu_i J_{\rm ch}\,, \tag{16.46}$$

dopo una serie di passaggi di calcolo vettoriale si ottiene la seguente espressione per la produzione locale di entropia:

$$\boxed{\sigma \;=\; \vec{J}_u\cdot\vec{\nabla}\left(\frac{1}{T}\right) \;-\; \sum\nolimits_i \vec{J}_i\cdot\vec{\nabla}\left(\frac{\mu_i}{T}\right) \;+\; J_{\rm ch}\,\frac{A}{T}} \tag{16.47}$$

che corrisponde ad una somma di termini, ciascuno dei quali è il prodotto di un flusso generalizzato per una forza generalizzata:

$$\boxed{\sigma \;=\; \sum\nolimits_k J_k\,\mathcal{F}_k} \tag{16.48}$$

Dimostrazione

Inserendo le equazioni di continuità (16.46) nella (16.45) si ottiene

$$-\vec{\nabla}\cdot\vec{J}_s + \sigma \;=\; -\frac{1}{T}\,\vec{\nabla}\cdot\vec{J}_u - \sum\frac{\mu_i}{T}\left[-\vec{\nabla}\cdot\vec{J}_i + \nu_i J_{\rm ch}\right] \tag{16.49}$$

Facendo uso della regola di calcolo vettoriale

$$\vec{\nabla}\cdot(a\vec{v}) = a\vec{\nabla}\cdot\vec{v} + \vec{v}\cdot\vec{\nabla}a \quad\Rightarrow\quad a\vec{\nabla}\cdot\vec{v} = \vec{\nabla}\cdot(a\vec{v}) - \vec{v}\cdot\vec{\nabla}a \tag{16.50}$$

si può portare il fattore $1/T$ sotto il segno $\vec{\nabla}$, ottenendo

$$\sigma \;=\; \vec{\nabla}\cdot\vec{J}_s - \vec{\nabla}\cdot\frac{\vec{J}_u}{T} + \vec{J}_u\cdot\vec{\nabla}\left(\frac{1}{T}\right) + \sum\nolimits_i \vec{\nabla}\cdot\frac{\mu_i\vec{J}_i}{T} - \sum\nolimits_i \vec{J}_i\cdot\vec{\nabla}\left(\frac{\mu_i}{T}\right) \;+\; J_{\rm ch}\,A\,. \tag{16.51}$$

Il primo, secondo e quarto termine a destra nella (16.51) si eliminano perchè

$$\begin{aligned} \vec{\nabla}\cdot\left[\vec{J}_s - \frac{\vec{J}_u}{T} + \sum\frac{\mu_i}{T}\,\vec{J}_i\right] \;&=\; \\ \vec{\nabla}\cdot\left[\frac{1}{A}\,\frac{d}{dt}\left(dS - \frac{dU}{T} + \sum\frac{\mu_i}{T}\,dn\right)\hat{n}\right] \;&=\; \vec{\nabla}\cdot 0 \;=\; 0\,, \end{aligned} \tag{16.52}$$

dove $\hat{n}$ è la direzione del flusso e A la superficie perpendicolare.
Si ottiene così la (16.47).

16.3.1 Stati stazionari di non-equilibrio

Si dice che un sistema è in uno stato stazionario se le sue proprietà locali non dipendono dal tempo. Ad esempio, con riferimento ai casi incontrati più sopra,

$$\frac{\partial\rho}{\partial t} = 0\,, \quad \frac{\partial c_i}{\partial t} = 0\,, \quad \frac{\partial\rho_e}{\partial t} = 0\,, \quad \frac{\partial s_v}{\partial t} = 0\,. \tag{16.53}$$

Sistemi conservativi

Nei sistemi conservativi, in accordo con le (16.29), (16.30) e (16.31), la stazionarietà implica che i flussi hanno divergenza nulla,

$$\vec{\nabla}\cdot\vec{J}_i \;=\; 0\,. \tag{16.54}$$

Esempio: Nel caso unidimensionale, la (16.54) diviene

$$\frac{dJ}{dx} \;=\; 0\,, \quad \text{cioè} \quad J \text{ indipendente da } x\,. \tag{16.55}$$

La condizione, più stringente, di equilibrio termodinamico è $\vec{J}_i = 0$.

Sistemi non conservativi

Per i sistemi non conservativi la condizione di stazionarietà è diversa dal caso dei sistemi conservativi.
Consideriamo come primo esempio il caso di una *reazione chimica*. La condizione di stazionarietà, ponendo a zero il primo membro della (16.33), $\partial c_i/\partial t = 0$, diviene

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{J}_i = \nu_i \, J_{\rm ch} \, . \tag{16.56}$$

Consideriamo come secondo esempio la *produzione di entropia*. La condizione di stazionarietà, ponendo a zero il primo membro della (16.37), $\partial s_v/\partial t = 0$, diviene

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{J}_s = \sigma \, . \tag{16.57}$$

16.4 Forze e flussi generalizzati

Come abbiamo visto, la produzione di entropia può essere espressa in termini di prodotti di flussi generalizzati e forze generalizzati.
Per sistemi discreti, la produzione di entropia è

$$\frac{d_i S}{dt} \; = \; \sum\nolimits_k J_k \, \mathcal{F}_k \, . \tag{16.58}$$

Per sistemi continui (si veda ad esempio la (16.47)) la produzione locale di entropia è

$$\sigma \; = \; \sum\nolimits_k J_k \, \mathcal{F}_k \, . \tag{16.59}$$

16.4.1 Sistemi equivalenti di forze e flussi

La scelta delle forze X e dei flussi J non è univoca. Ad esempio, sostituendo nell'espressione (16.47) della produzione di entropia σ

$$\vec{\nabla}\left(\frac{1}{T}\right) = \frac{1}{T^2}\,\vec{\nabla}\,(-T) \; , \quad \vec{\nabla}\left(-\frac{\mu}{T}\right) = \frac{1}{T}\,\vec{\nabla}\,(-\mu) - \frac{\mu}{T^2}\,\vec{\nabla}(-T) \, , \tag{16.60}$$

si ottiene l'espressione equivalente

$$\begin{aligned} \sigma \; &= \; \frac{1}{T}\left(\frac{\vec{J}_u}{T} - \frac{\sum \mu_i \vec{J}_i}{T}\right) \cdot \vec{\nabla}(-T) \; + \; \frac{1}{T}\sum \vec{J}_i \cdot \vec{\nabla}(-\mu_i) \; + \; J_{\rm ch}\,\frac{A}{T} \\ &= \; \frac{1}{T}\,\vec{J}_s \cdot \vec{\nabla}(-T) \; + \; \frac{1}{T}\sum \vec{J}_i \cdot \vec{\nabla}(-\mu) \; + \; \frac{1}{T}\,J_{\rm ch}\,A \, , \end{aligned} \tag{16.61}$$

dove $\vec{J}_s$ è il flusso di entropia.
Il prodotto $T\sigma$ viene talora chiamato funzione di dissipazione.
Scelte diverse di forze e flussi possono rendere più semplici i conti, in analogia con la scelta del sistema di riferimento in meccanica.

Forze e flussi coniugati

Confrontando le (16.47) e (16.61) si possono individuare due sistemi equivalenti di forze e flussi coniugati:

J	$\mathcal{F}$	J'	$\mathcal{F}'$
$\vec{J}_u$	$\vec{\nabla}(1/T)$	$\vec{J}_s/T$	$\vec{\nabla}(-T)$
$\vec{J}_i$	$\vec{\nabla}(-\mu/T)$	$\vec{J}_i/T$	$\vec{\nabla}(-\mu)$
$J_{\rm ch}$	A/T	$J_{\rm ch}/T$	A

(16.62)

16.4.2 Relazioni tra forze e flussi generalizzati

Forze generalizzate e flussi generalizzati non sono tra di loro indipendenti.

Relazioni fenomenologiche tra forze e flussi coniugati

Si verifica sperimentalmente che un flusso J_k dipende dalla sua forza coniugata $\mathcal{F}_k$. In molti casi la dipendenza assume una forma particolarmente semplice. Consideriamo alcuni esempi ben noti.

a) Il *flusso di calore* è legato al gradiente di temperatura (legge di Fourier):

$$\vec{J}_Q \;=\; -K_{\rm th}\,\vec{\nabla}T \tag{16.63}$$

dove $K_{\rm th}$ è la conducibilità termica. È facile verificare che la relazione tra il flusso $\vec{J}_Q = \vec{J}_u$ e la forza termodinamica coniugata $\vec{\nabla}(1/T)$ è

$$\vec{J}_Q \;=\; K_{\rm th}\,T^2\,\vec{\nabla}\left(\frac{1}{T}\right)\,. \tag{16.64}$$

b) Il *flusso di materia* è legato al gradiente di concentrazione c_i (prima legge di Fick) o al gradiente di potenziale chimico

$$\vec{J}_i \;=\; -D\,\vec{\nabla}c_i \;=\; -\frac{D}{\mu_{ii}}\,\vec{\nabla}\mu_i\,, \tag{16.65}$$

dove D è il coefficiente di diffusione e $\mu_{ii} = \partial\mu_i/\partial c_i$.

c) Il *flusso di carica elettrica* è legato al gradiente di potenziale elettrico:

$$\vec{J}_{\rm el} \;=\; -\sigma_{\rm el}\,\vec{\nabla}\phi_{\rm el}\,, \tag{16.66}$$

dove $\sigma_{\rm el}$ è la conducibilità elettrica (non confondere con σ = produzione di entropia) e $\phi_{\rm el}$ è il potenziale elettrico.

Accoppiamenti tra forze e flussi non coniugati

Si riscontrano sperimentalmente anche relazioni tra flussi e forze non coniugate. In questi casi si parla di accoppiamenti tra processi irreversibili che avvengono simultaneamente. Ad esempio

- Negli effetti termo-elettrici si crea una forze elettro-motrice alla giunzione di due metalli mantenuti a diversa temperatura
- Negli effetti termo-meccanici si crea un flusso di materia nel verso del gradiente di pressione per effetto di un gradiente di temperatura

Lo studio dell'accoppiamento tra forze e flussi non coniugati rappresenta una delle principali applicazioni della Termodinamica dei processi irreversibili e verrà affrontato al Capitolo 17.

Sistemi puramente "resistivi" e lineari

Per molti sistemi, i valori dei flussi generalizzati ad un certo istante dipendono solo dal valore delle forze generalizzate nel medesimo istante. Tali sistemi vengono detti "puramente resistivi", per analogia con i circuiti elettrici puramente resistivi, in cui non esistono effetti di memoria dovuti a capacità e induttanze.

Un'espressione generale della relazione tra forze e flussi nei sistemi puramente resistivi non troppo lontani dall'equilibrio può essere ottenuta mediante sviluppo in serie rispetto allo stato di equilibrio (che è caratterizzato da $\mathcal{F}_i = 0, J_k = 0$):

$$J_k \;=\; \sum_i \left(\frac{\partial J_k}{\partial \mathcal{F}_i}\right)_0 \mathcal{F}_i \;+\; \frac{1}{2}\sum_{ij}\left(\frac{\partial^2 J_k}{\partial\mathcal{F}_i\,\partial\mathcal{F}_j}\right)_0 \mathcal{F}_i\mathcal{F}_j \;+\cdots \tag{16.67}$$

Per sistemi sufficientemente vicini all'equilibrio si può arrestare lo sviluppo della (16.67) al primo termine (approssimazione lineare), per cui

$$J_k = \sum_i L_{ik}\mathcal{F}_i \tag{16.68}$$

dove i fattori

$$L_{ik} = \left(\frac{\partial J_k}{\partial \mathcal{F}_i}\right)_0 \tag{16.69}$$

sono detti *coefficienti cinetici*.
Poiché un flusso può dipendere non solo dalla sua forza coniugata ma anche da altre forze, si distinguono due tipi di coefficienti cinetici:

1. coefficienti diretti L_{ii}
2. coefficienti di accoppiamento $L_{ik}(i \neq k)$

Le equazioni (16.64) , (16.65) e (16.66), relative a flusso di calore, flusso di materia e flusso di carica elettrica, considerano i sistemi come puramente resistivi in approssimazione lineare e contengono solo coefficienti cinetici diretti.

Capitolo 17

Processi lineari accoppiati

In questo Capitolo ci occupiamo dell'accoppiamento di processi irreversibili lineari. Nel § 17.1 introduciamo alcune caratteristiche generali dei processi lineari accoppiati, che pongono delle limitazioni ai coefficienti lineari L_{ij}. Nel § 17.3 studiamo un caso particolarmente interessante, quello dei fenomeni termoelettrici.

17.1 Caratteristiche generali dei processi lineari accoppiati

Come abbiamo visto, la produzione locale di entropia può venire espressa, per i sistemi continui, come

$$\sigma \;=\; \sum\nolimits_k J_k \mathcal{F}_k \,. \tag{17.1}$$

Nell'approssimazione lineare la relazione tra forze e flussi generalizzati è

$$J_k \;=\; \sum\nolimits_i L_{ik} \mathcal{F}_i \,. \tag{17.2}$$

Introduciamo ora alcuni vincoli sull'espressione della produzione di entropia e sulle relazioni tra i coefficienti cinetici L_{ik}.

17.1.1 Conseguenze del principio di Curie per sistemi isotropi

I flussi generalizzati J e le forze generalizzate $\mathcal{F}$ possono avere carattere

- scalare (tensori di rango 0); esempio: reazioni chimiche
- vettoriale (tensori di rango 1); esempio: fenomeni di trasporto
- tensoriale (tensori di rango 2); esempio: fenomeni legati alla viscosità

Come nei Capitoli precedenti, anche in questo Capitolo ci limiteremo a trattare forze e flussi di carattere scalare e vettoriale.

In linea di principio, nella (17.2) l'indice k della sommatoria può indicare le singole componenti cartesiane delle forze e dei flussi, cosicché si può pensare ad un accoppiamento tra qualsiasi tipo di forze e flussi, indifferentemente scalari e vettoriali.
In realtà, considerazioni di simmetria espresse dal Principio di Curier mostrano che, almeno per i sistemi isotropi, l'accoppiamento è possibile solo tra forze e flussi dello stesso rango tensoriale (scalari con scalari, vettori con vettori). La produzione locale di entropia può quindi essere espressa separando i due tipi di forze e flussi:

$$\sigma \;=\; \sum\nolimits_i J_i^s \, \mathcal{F}_i^s \;+\; \sum\nolimits_j \vec{J}_j^v \cdot \vec{\mathcal{F}}_j^v \,, \tag{17.3}$$

dove l'apice s sta per scalare, l'apice v sta per vettoriale.

Per sistemi isotropi, le relazioni fenomenologiche si esprimono separatamente per forze e flussi scalari e vettoriali:

$$J_i^s \;=\; \sum_i L_i^{ss}\,\mathcal{F}_i^s\,, \qquad \vec{J}_j^v \;=\; \sum_j \mathsf{L}_j^{vv}\,\vec{\mathcal{F}}_j^v\,, \tag{17.4}$$

dove i coefficienti cinetici L^{ss} sono scalari e i coefficienti cinetici L^{vv} sono tensori diagonali di rango due, con elementi diagonali uguali

$$\mathsf{L}^{vv} \;=\; L^{vv}\mathsf{U}\,, \tag{17.5}$$

dove L^{vv} è uno scalare e U è il tensore unità.

Dimostrazione

Consideriamo, per semplificare la notazione, solo un flusso scalare J^s e un flusso vettoriale $\vec{J}^v$ connessi ad una forza scalare $\mathcal{F}^s$ e a una forza vettoriale $\vec{\mathcal{F}}^v$.
Supponiamo che fenomeni di diverso rango tensoriale (scalari e vettori) possano essere comunque accoppiati, per cui, scomponendo i vettori nelle loro componenti, le relazioni fenomenologiche sarebbero

$$\begin{cases} J^s = L^{ss}\,\mathcal{F}^s + L_x^{sv}\,\mathcal{F}_x^v + L_y^{sv}\,\mathcal{F}_y^v + L_z^{sv}\,\mathcal{F}_z^v \\ J_x^v = L_x^{vs}\,\mathcal{F}^s + \mathsf{L}_{xx}^{vv}\,\mathcal{F}_x^v + \mathsf{L}_{xy}^{vv}\,\mathcal{F}_y^v + \mathsf{L}_{xz}^{vv}\,\mathcal{F}_z^v \\ J_y^v = L_y^{vs}\,\mathcal{F}^s + \mathsf{L}_{yx}^{vv}\,\mathcal{F}_x^v + \mathsf{L}_{yy}^{vv}\,\mathcal{F}_y^v + \mathsf{L}_{yz}^{vv}\,\mathcal{F}_z^v \\ J_z^v = L_z^{vs}\,\mathcal{F}^s + \mathsf{L}_{zx}^{vv}\,\mathcal{F}_x^v + \mathsf{L}_{zy}^{vv}\,\mathcal{F}_y^v + \mathsf{L}_{zz}^{vv}\,\mathcal{F}_z^v \end{cases} \tag{17.6}$$

dove il coefficiente cinetico L^{ss} è uno scalare, i coefficienti cinetici $\vec{L}^{sv}$ e $\vec{L}^{vs}$ sono vettori, il coefficiente cinetico L^{vv} è un tensore di rango 2.

Se il sistema è isotropo, per simmetria (Principio di Curie) i coefficienti cinetici devono essere invarianti rispetto alla direzione degli assi cartesiani.
I vettori polari non sono invarianti rispetto all'inversione degli assi, per cui il Principio di Curie è soddisfatto solo se $\vec{L}^{sv} = \vec{L}^{vs} = 0$, ovvero se sono nulli i coefficenti cinetici di accoppiamento scalare-vettore.
Per quanto riguarda l'accoppiamento vettore-vettore, l'invarianza rispetto alle rotazioni degli assi richiede che il tensore L^{vv} sia diagonale, con i tre elementi diagonali uguali.

17.1.2 Relazioni di Onsager

Supponiamo che i flussi, scalari o vettoriali, siano collegati alle forze, scalari o vettoriali), dalle relazioni

$$J_k \;=\; \sum\nolimits_i L_{ik}\,\mathcal{F}_i\,, \tag{17.7}$$

dove gli indici k, i scandiscono le componenti cartesiane di tutti i flussi e di tutte le forze del medesimo rango tensoriale.
Le relazioni di reciprocità di Onsager stabiliscono che

– in assenza di campi magnetici

$$L_{ik} \;=\; L_{ki} \tag{17.8}$$

– in presenza di un campo magnetico $\vec{\mathcal{H}}$ esterno

$$L_{ik}(\vec{\mathcal{H}}) \;=\; L_{ki}(-\vec{\mathcal{H}}) \tag{17.9}$$

Le relazioni di Onsager possono essere dimostrate, in base a considerazioni di natura statistica, per sistemi vicini all'equilibrio (§ 17.2). La loro verifica sperimentale riguarda un ambito più vasto (si parla talora di Quarto Principio).

Esempio: conduzione termica

Consideriamo il processo irreversibile di conduzione termica. La relazione lineare tra la forza termodinamica (cioè il gradiente di temperatura) e il flusso di calore è

$$J_i \;=\; \sum\nolimits_j \mathsf{L}_{ij}\,\frac{\partial}{\partial x_j}\left(\frac{1}{T}\right)\,, \tag{17.10}$$

dove $i, j = 1, 2, 3$ individuano le tre componenti cartesiane dei vettori gradiente e flusso.

a) Se il sistema è *isotropo*, si ha $\mathsf{L}_{ij} = L\mathsf{U}$. Il flusso ha la stessa direzione della forza.
Il flusso di calore è legato al gradiente di temperatura dalla relazione $\vec{J} = -K_{\rm th}\vec{\nabla}T$, dove $K_{\rm th}$ è la conducibilità termica. Pertanto

$$\vec{J} \;=\; L\,\vec{\nabla}\left(\frac{1}{T}\right) \;=\; -L\,\frac{1}{T^2}\,\vec{\nabla}T \;=\; -K_{\rm th}\vec{\nabla}T\,, \tag{17.11}$$

per cui il coefficiente cinetico è $L = K_{\rm th}T^2$.

b) Se il sistema non è isotropo, la direzione del flusso non coincide con la direzione della forza termodinamica. La condicibilità termica è un tensore K_{ij} anziché uno scalare.

$$J_i \;=\; \sum\nolimits_j \mathsf{L}_{ij}\,\frac{\partial}{\partial x_j}\left(\frac{1}{T}\right) \;=\; \sum\nolimits_j -\mathsf{L}_{ij}\frac{1}{T^2}\,\frac{\partial T}{\partial x_j} \;=\; \sum\nolimits_j -\mathsf{K}_{ij}\,\frac{\partial T}{\partial x_j}\,. \tag{17.12}$$

Il teorema di Onsager afferma che $\mathsf{L}_{ij} = \mathsf{L}_{ji}$, per cui anche $\mathsf{K}_{ij} = \mathsf{K}_{ji}$.

17.1.3 Vincoli sui coefficienti cinetici

Consideriamo il caso semplice di due processi accoppiati (per semplicità, supponiamo che si tratti di due flussi e due forze in un sistema unidimensionale):

$$\begin{cases} J_1 = L_{11}\,\mathcal{F}_1 + L_{12}\,\mathcal{F}_2 \\ J_2 = L_{21}\,\mathcal{F}_1 + L_{22}\,\mathcal{F}_2 \end{cases} \tag{17.13}$$

La produzione locale di entropia deve essere positiva

$$\sigma \;=\; \sum\nolimits_k J_k\,\mathcal{F}_k \;=\; L_{11}\,\mathcal{F}_1^2 + (L_{12} + L_{21})\,\mathcal{F}_1\mathcal{F}_2 + L_{22}\,\mathcal{F}_2^2 \;>\; 0 \tag{17.14}$$

La sommatoria è pertanto una forma quadratica definita positiva. Di conseguenza:

- Poiché $\sigma > 0$ anche se $\mathcal{F}_1 = 0$, deve essere $L_{22} > 0$
- Poiché $\sigma > 0$ anche se $\mathcal{F}_2 = 0$, deve essere $L_{11} > 0$
- Il determinante della forma quadratica deve essere positivo, pertanto

$$L_{12}\,L_{21} < L_{11}\,L_{22} \tag{17.15}$$

e tenendo conto della relazione di Onsager $L_{12} = L_{21}$ si ha

$$L_{12}^2 < L_{11}\,L_{22} \tag{17.16}$$

(I coefficienti di accoppiamento L_{12} e L_{21} possono essere positivi o negativi)

Generalizzando al caso generale di più di due processi accoppiati, si ha comunque che

$$L_{ii} > 0\,, \qquad \det[L_{ij}] > 0\,. \tag{17.17}$$

17.2 Dimostrazione statistica delle relazioni di Onsager

La dimostrazione statistica delle relazioni di Onsager $L_{ik} = L_{ki}$ si basa essenzialmente sulla simmetria delle leggi fisiche (a livello microscopico) rispetto all'inversione temporale.
Studieremo prima l'effetto della simmetria rispetto all'inversione temporale sulle inevitabili fluttuazioni delle grandezze estensive in un sistema in equilibrio termodinamico (macroscopico).
Assimileremo poi il decadimento di una fluttuazione spontanea ad un processo irreversibile in cui le forze termodinamiche e i flussi delle grandezze estensive sono legate da relazioni fenomenologiche lineari.

17.2.1 Fluttuazioni e correlazione

Consideriamo un sistema termodinamico isolato e fissiamo l'attenzione su due sue coordinate estensive X_j e X_k.
All'equilibrio, nel sistema si verificano fluttuazioni delle coordinate estensive X_j e X_k, dovute a veloci trasferimenti tra sottosistemi del sistema isolato.
Siano δX_j e δX_k le fluttuazioni istantanee relative ad un sottosistema, cioè le deviazioni delle variabili X_j e X_k rispetto ai loro valori medi.
I valori medi delle fluttuazioni sono nulli

$$\langle \delta X_j \rangle = 0 \,, \quad \langle \delta X_k \rangle = 0 \,. \tag{17.18}$$

Non nulli sono invece i valori medi dei termini quadratici

$$\langle (\delta X_j)^2 \rangle \,, \quad \langle (\delta X_k)^2 \rangle \,, \quad \langle \delta X_j \, \delta X_k \rangle \,. \tag{17.19}$$

In particolare, fissiamo l'attenzione sui momenti di correlazione ritardati

$$\langle \delta X_j \, \delta X_k(\tau) \rangle \,, \tag{17.20}$$

che esprimono la correlazione tra la fluttuazione δX_j ad un dato istante e la fluttuazione δX_k ad un istante ritardato del tempo τ.
La simmetria rispetto all'inversione temporale implica che

$$\langle \delta X_j \, \delta X_k(\tau) \rangle \;=\; \langle \delta X_j \, \delta X_k(-\tau) \rangle \,, \tag{17.21}$$

ovvero che

$$\langle \delta X_j \, \delta X_k(\tau) \rangle \;=\; \langle \delta X_j(\tau) \, \delta X_k \rangle \,. \tag{17.22}$$

Se ora sottraiamo $\langle \delta X_j \delta X_k \rangle$ a entrambi i membri della (17.22) e dividiamo per τ otteniamo

$$\left\langle \delta X_j \; \frac{\delta X_k(\tau) - \delta X_k}{\tau} \right\rangle \;=\; \left\langle \frac{\delta X_j(\tau) - \delta X_j}{\tau} \; \delta X_k \right\rangle \,. \tag{17.23}$$

Al limite $\tau \to 0$, la (17.23) diviene

$$\left\langle \delta X_j \; \frac{d(\delta X_k)}{dt} \right\rangle \;=\; \left\langle \frac{d(\delta X_j)}{dt} \; \delta X_k \right\rangle \,. \tag{17.24}$$

La (17.24) dice che il momento di correlazione tra la fluttuazione δX_j e la velocità della fluttuazione δX_k è uguale al momento di correlazione tra la fluttuazione δX_k e la velocità della correlazione δX_j.

17.2.2 Fluttuazioni e leggi fenomenologiche

Assimiliamo ora il decadimento di una fluttuazione ad un processo irreversibile soggetto ad una relazione lineare tra forze e flussi, per cui

$$\frac{d(\delta X_k)}{dt} \;=\; \sum\nolimits_i L_{ki} \, \mathcal{F}_i \,, \qquad \frac{d(\delta X_j)}{dt} \;=\; \sum\nolimits_i L_{ji} \, \mathcal{F}_i \,. \tag{17.25}$$

Inseriamo ora le (17.25) nelle (17.24) e otteniamo

$$\sum_i L_{ki} \langle \delta X_j \, \mathcal{F}_i \rangle \;=\; \sum_i L_{ij} \langle \mathcal{F}_i \, \delta X_k \rangle \,. \tag{17.26}$$

La teoria statistica delle fluttuazioni mostra che (in assenza di campi magnetici) la fluttuazione di una forza generalizzata è correlata solo alla fluttuazione del parametro estensivo coniugato secondo la relazione

$$\langle \delta X_j \, \mathcal{F}_i \rangle \;=\; -k_B \, \delta_{ij} \,. \tag{17.27}$$

Inserendo la (17.27) nella (17.26) si ritrovano le relazioni di reciprocità di Onsager.

Nota: Si noti che mentre fluttuazioni di grandezze estensive differenti possono essere correlati, le forze termodinamiche sono correlate solo alle fluttuazioni coniugate.

Dimostrazione della (17.27)

Consideriamo un sistema isolato. In condizioni di equilibrio

$$S_0 \;=\; k_B \, \ln \Omega_0 \,. \tag{17.28}$$

La fluttuazione δX_k di una grandezza estensiva X_k comporta una riduzione di entropia

$$\Delta S \;=\; S - S_0 \;=\; k_B \, \ln \frac{\Omega}{\Omega_0} \;< 0 \,. \tag{17.29}$$

La probabilità della fluttuazione è

$$\mathcal{P}(\delta X_k) \;=\; C \, \frac{\Omega}{\Omega_0} \;=\; C \, \exp(\Delta S / kB) \,, \tag{17.30}$$

dove C è una costante di normalizzazione.

1.

Consideriamo ora la variazione ΔS di entropia dovuta alle fluttuazioni contemporanee di più grandezze intensive. Se le fluttuazioni non sono troppo grandi, si può esprimere ΔS mediante sviluppo in serie rispetto alla posizione di equilibrio:

$$\Delta S \;=\; \sum_i \left(\frac{\partial S}{\partial(\delta X_i)} \right)_0 \delta X_i \;+\; \frac{1}{2} \sum_{ij} \left(\frac{\partial^2 S}{\partial(\delta X_i) \partial(\delta X_j)} \right)_0 \delta X_i \, \delta X_j \;+\; \ldots \tag{17.31}$$

Il primo termine a destra della (17.31) è nullo (condizione di equilibrio termodinamico per i sistemi isolati). Possiamo pertanto riscrivere la (17.31), troncata al secondo ordine, come

$$\Delta S \;=\; -\sum_{ij} g_{ij} \, \delta X_i \, \delta X_j \,, \qquad \text{dove} \quad g_{ij} = -\frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 S}{\partial(\delta X_i) \partial(\delta X_j)} \right)_0 . \tag{17.32}$$

La densità di probabilità della fluttuazione $\delta X_1, \delta X_2, \ldots = \{\delta X_k\}$ si esprime, generalizzando la (17.30),

$$\mathcal{P}(\{\delta X_k\}) \;=\; C \, \exp \left(-\frac{1}{k_B} \sum_{ij} g_{ij} \, \delta X_i \, \delta X_j \right) . \tag{17.33}$$

2.

La fluttuazione δX_i induce una forza termodinamica di richiamo

$$\mathcal{F}_i \;=\; \frac{\partial \Delta S}{\partial(\delta X_i)} \;=\; -\sum_j g_{ij} \, \delta X_j \;=\; k_B \, \frac{\partial \ln \mathcal{P}}{\partial(\delta X_i)} \;=\; \frac{k_B}{\mathcal{P}} \, \frac{\partial \mathcal{P}}{\partial(\delta X_i)} \,. \tag{17.34}$$

3.

Siamo in grado ora di calcolare il valore medio espresso dal primo della (17.27), integrando sullo

spazio scandito da tutte le fluttuazioni $\{\delta X_n\}$ il prodotto $\delta X_j\, \mathcal{F}_i$ moltiplicato per la densità di probabilità:

$$\langle \delta X_j \mathcal{F}_i \rangle \;=\; \int \cdots \int \delta X_j\, \mathcal{F}_i\; \mathcal{P}(\{\delta X_n\})\; d(\{\delta X_n\})\,. \tag{17.35}$$

Sostituiamo $\mathcal{F}_i$ come espresso dall'ultimo membro della (17.34):

$$\langle \delta X_j \mathcal{F}_i \rangle \;=\; k_B \int \cdots \int \delta X_j\; \frac{\partial \mathcal{P}}{\partial(\delta X_i)}\; d(\{\delta X_n\})\,. \tag{17.36}$$

Calcoliamo ora per parti l'integrale rispetto alla sola variabile δX_j:

$$\begin{aligned} \int \delta X_j\; \frac{\partial \mathcal{P}}{\partial(\delta X_i)}\; d(\delta X_j) \;&=\; |\,\delta X_j\, \mathcal{P}|_{-\infty}^{+\infty} \;-\; \int_{-\infty}^{+\infty} \mathcal{P}\, \frac{\delta X_j}{\delta X_i}\, d(\delta X_j) \\ &=\; 0 \;-\; \delta_{ij} \int_{-\infty}^{+\infty} \mathcal{P}\, d(\delta X_j)\,. \end{aligned} \tag{17.37}$$

Reinserendo l'integrale cosìvalutato nella (17.36) si ottiene infine

$$\langle \delta X_j \mathcal{F}_i \rangle \;=\; -k_B\, \delta_{ij} \int \cdots \int \mathcal{P}(\{\delta X_n\})\; d(\{\delta X_n\}) \;=\; -k_B\, \delta_{ij}\,. \tag{17.38}$$

17.3 Effetti termoelettrici

Gli effetti termoelettrici si osservano nei materiali attraversati contemporaneamente da un flusso di calore e da una corrente elettrica.

I due processi irreversibili accoppiati sono

1. *Effetto Fourier*: conduzione di calore causata da una differenza di temperatura.
   L'irreversibilità è direttamente legata al Secondo Principio della Termodinamica.
2. *Effetto Joule*: dissipazione di energia elettrica in calore.
   L'irreversibilità è legata all'inevitabile resistenza che la corrente elettrica incontra nei sistemi materiali.

A questi due processi irreversibili, tre effetti reversibili possono essere associati:

3. *Effetto Seebeck*. Se due fili di metalli diversi, A e B, sono posti a contatto alle estremità (giunzioni), e se le giunzioni sono a temperature diverse, nel circuito si sviluppa una forza elettro-motrice, il cui valore è funzione della differenza di temperatura. È il fenomeno alla base dell'utilizzazione delle termocoppie per la misurazione della temperatura.
4. *Effetto Peltier*. Consideriamo sempre una coppia di fili metallici diversi congiunti alle estremità. Una corrente elettrica che percorre il circuito provoca rilascio o assorbimento di calore alle giunzioni (fenomeno che si aggiunge alla conduzione irreversibile di calore e all'effetto Joule).
5. *Effetto Thomson*. Una corrente elettrica in un circuito soggetto ad un gradiente termico provoca rilascio o assorbimento reversibile di calore lungo i fili (in aggiunta all'effetto Joule).

I tre effetti reversibili Seebeck, Peltier e Thomson sono connessi in modo inscindibile con i due effetti irreversibili Fourier e Joule.
Il collegamento tra i diversi effetti è chiarito dalla termodinamica dei processi irreversibili.

17.3.1 Forze e flussi: produzione di entropia

Incominciamo col considerare la produzione di entropia dovuta ai due processi irreversibili, effetto Fourier e effetto Joule, in un conduttore metallico unidimensionale.
Avremo a che fare con forze e flussi unidimensionali; in particolare, con il simbolo ∇ indicheremo il gradiente unidimensionale: $\nabla = \nabla_x = \partial/\partial x$.

Primo sistema di forze e flussi

Possiamo esprimere la produzione locale di entropia applicando la (16.47) al caso unidimensionale privo di reazioni chimiche:

$$\sigma \;=\; J_u \nabla \left(\frac{1}{T}\right) \;+\; J_n \nabla \left(-\frac{\mu}{T}\right) , \tag{17.39}$$

dove

a) J_u è il flusso di energia,
b) J_n è il flusso di materia, in questo caso corrispondente al flusso di elettroni, di verso opposto al flusso convenzionale della corrente elettrica

e

a) $\nabla(1/T)$ è la forza termodinamica coniugata al flusso di energia
b) $\nabla(-\mu/T)$ è la forza termodinamica coniugata al flusso di elettroni; in questo caso utilizziamo il dimbolo $\mu = -e\phi$ per indicare sinteticamente il prodotto del potenziale elettrico ϕ per la carica dell'elettrone $-e$.

Secondo sistema di forze e flussi

Se il sistema fosse sede solo di trasporto di energia, senza trasporto di materia, il flusso di energia corrisponderebbe al flusso di calore, $J_u = J_q$.
In presenza di flusso di materia (in questo caso elettroni) il flusso di energia J_u non corrisponde al flusso di calore J_q legato all'effetto Fourier. La scelta di forze e flussi che compare nella (17.39) non consente pertanto la separazione netta dei due effetti Fourier e Joule.
Per separare i due effetti, è conveniente isolare il flusso di calore J_q dal flusso di energia J_u, operando la scelta alternativa dei flussi

c) $J_q = TJ_s = J_u - \mu J_n$ è il flusso di calore,
d) J_n è il flusso di elettroni,

cui corrisponde la nuova scelta di forze termodinamiche

c) $\nabla(1/T)$ è la forza termodinamica coniugata al flusso di calore
d) $\nabla(-\mu)/T$ è la forza termodinamica coniugata al flusso di elettroni.

Con la nuova scelta di forze e flussi, l'espressione della produzione di entropia diviene

$$\boxed{\sigma \;=\; J_q \nabla \left(\frac{1}{T}\right) \;+\; J_n \frac{1}{T} \nabla(-\mu)} \tag{17.40}$$

dove ora il primo termine si riferisce solo all'effetto Fourier, il secondo solo all'effetto Joule.

Flusso di energia e flusso di calore

Prima di procedere con lo studio dell'accoppiamento tra gli effetti Fourier e Joule, vogliamo cercare di comprendere meglio la differenza tra i flussi di energia J_u e di calore J_q.
Allo scopo, consideriamo un filo metallico termicamente isolato percorso da corrente elettrica in uno stato stazionario. L'isolamento termico implica che gli scambi di energia e calore tra sistema e ambiente avvengono solo alle estremità del filo.
I flussi di energia e di elettroni, J_u e J_n, sono costanti lungo il filo, in quanto si tratta di flussi di grandezze conservative in stato stazionario; in altri termini, $\nabla J_u = 0, \nabla J_n = 0$.
Il potenziale $\mu = -e\phi$ non è invece costante lungo il filo, per cui $\nabla(-\mu) \neq 0$. Di conseguenza cambia anche il flusso di calore (che peraltro non è una grandezza conservativa):

$$\nabla J_q \;=\; \nabla(J_u - \mu J_n) \;=\; J_n \nabla(-\mu) \tag{17.41}$$

Facendo uso della (17.41), la produzione di entropia (17.40) si può anche scrivere

$$\sigma \;=\; J_q \,\nabla\left(\frac{1}{T}\right) \;+\; \frac{1}{T}\,\nabla\, J_q\,. \tag{17.42}$$

La (17.42) non ha la forma standard (prodotti di forze per flussi), ma mette bene in luce le due cause fisiche della produzione di entropia:

1. flusso uniforme di calore in gradiente di temperatura (primo termine, effetto Fourier)
2. produzione di calore in gradiente di potenziale elettrico (secondo termine, effetto Joule)

Nello stato stazionario il flusso di energia rimane costante; l'aumento del flusso di calore è compensato dalla diminuzione del flusso di energia potenziale.

17.3.2 Relazioni tra forze e flussi

I due processi irreversibili, effetto Fourier ed effetto Joule, sono accoppiati. Le relazioni fenomenologiche lineari tra forze e flussi sono

$$\begin{cases} J_n \;=\; L_{11}\,(1/T)\,\nabla(-\mu) + L_{12}\,\nabla(1/T) \\[2ex] J_q \;=\; L_{21}\,(1/T)\,\nabla(-\mu) + L_{22}\,\nabla(1/T) \end{cases} \tag{17.43}$$

Ci sono 4 coefficienti cinetici L_{ij}. Vogliamo ora collegare i coefficienti cinetici L_{ij} alle diverse proprietà fisiche del sistema, espresse da grandezze misurabili, come la conducibilità elettrica, la conducibilità termica e i coefficienti degli effetti Seebeck, Peltier, Thomson.

Relazione di reciprocità di Onsager

Innanzitutto consideriamo il fatto che, in assenza di campi magnetici, la relazione di reciprocità di Onsager garantisce che

$$L_{12} \;=\; L_{21}\,; \tag{17.44}$$

i coefficienti cinetici indipendenti nelle (17.43) si riducono quindi a 3.

Conducibilità elettrica

Se imponiamo $\nabla(1/T) = 0$ (condizioni isoterme) nelle (17.43), il flusso di elettroni J_n è dovuto solo al gradiente del potenziale elettrico $\nabla(-\mu) = \nabla(e\phi)$ e non è connesso ad effetti di conduzione del calore da parte degli elettroni. Abbiamo a che fare con il fenomeno di pura conduzione elettrica. La densità convenzionale di corrente elettrica è

$$J \;=\; -e\,J_n \;=\; -\sigma_{\rm el}\,\nabla(\phi) \;=\; -\sigma_{\rm el}\,\nabla(-\mu)/e\,. \tag{17.45}$$

Pertanto, sostituendo J_n dalla (17.45) nella (17.43), si vede che la conducibilità elettrica è legata direttamente al coefficiente cinetico L_{11} dalla relazione

$$\sigma_{\rm el} \;=\; \frac{e^2\,L_{11}}{T}\,. \tag{17.46}$$

Conducibilità termica

Se imponiamo $J_n = 0$ nelle (17.43), lasciando $\nabla(-\mu) \neq 0$, abbiamo a che fare con un fenomeno di pura conduzione termica (senza convezione). Il flusso di calore è legato al gradiente di temperatura dalla relazione

$$J_q \;=\; -K_{\rm th}\,\nabla T \;=\; T^2\,K_{\rm th}\,\nabla\left(\frac{1}{T}\right)\,. \tag{17.47}$$

Sostituendo la (17.47) nelle (17.43) con $J_n = 0$, è facile trovare

$$K_{\rm th} \;=\; \frac{1}{T^2}\,\frac{L_{11}\,L_{22} - L_{12}^2}{L_{11}}\,. \tag{17.48}$$

Abbiamo così una seconda relazione, in aggiunta alla (17.46), che lega i tre coefficienti cinetici indipendenti ad una grandezza misurabile, in questo caso la conducibilità termica. È istruttivo confrontare la (17.48), relativa all'accopiamento di due processi irreversibili, con la (17.11), relativa al caso del solo effetto Fourier: lì $K_{\rm th} = L/T^2$, dove c'è un solo coefficiente cinetico diretto L, corrispondente a L_{22} della (17.48).

Serve ora una terza relazione per poter determinare i tre coefficienti cinetici indipendenti a partire da grandezze sperimentali. Allo scopo è utilizzeremo l'effetto Seebeck.

17.3.3 Effetto Seebeck

Consideriamo una termocoppia composta da due metalli A e B. Le due giunzioni sono mantenute a temperature T_1 e T_2 diverse. Siano μ_1 e μ_2 i potenziali elettrici alle giunzioni ($\mu = -e\phi$).
Interrompiamo il filo B con un voltmetro con resistenza elettrica idealmente infinita, cosicché $J_n = 0$ (ma $J_q \neq 0$).
Imponendo $J_n = 0$ nella prima delle (17.43) si ottiene

$$\nabla\mu \;=\; -\frac{L_{12}}{T\,L_{11}}\,\nabla T\,. \tag{17.49}$$

Possiamo ora usare la (17.49) per calcolare le cadute di potenziale lungo i tre tratti di conduttore:

- tra le giunzioni 1 e 2 lungo il conduttore A,
- tra la giunzione 1 e il terminale x del voltmetro, lungo il conduttore B,
- tra la giunzione 2 e il terminale y del voltmetro, lungo il conduttore B:

$$\mu_1 - \mu_2 = \int_2^1 \frac{L_{12}^A}{T\,L_{11}^A}\,dT\,, \quad \mu_x - \mu_1 = \int_1^x \frac{L_{12}^B}{T\,L_{11}^B}\,dT\,, \quad \mu_2 - \mu_y = \int_y^2 \frac{L_{12}^B}{T\,L_{11}^B}\,dT\,. \tag{17.50}$$

Ricavando μ_1 e μ_2 dalla seconda e terza equazione e inserendoli nella prima, si ricava la forza elettro-motrice misurata dal voltmetro per $J_n = 0$ (supponendo che $T_x = T_y$):

$$\Delta\phi \;=\; \frac{1}{e}\,(\mu_y - \mu_x) \;=\; \frac{1}{e}\int_1^2 \left[\frac{L_{12}^A}{T\,L_{11}^A} - \frac{L_{12}^B}{T\,L_{11}^B}\right] dT\,. \tag{17.51}$$

Ponendo T_1 fissa, la forza elettro-motrice termoelettrica è definita come

$$\epsilon_{AB} \;=\; \frac{\partial(\Delta\phi)}{\partial T_2} \;=\; \frac{L_{12}^A}{eT\,L_{11}^A} - \frac{L_{12}^B}{eT\,L_{11}^B}\,. \tag{17.52}$$

Si definisce forza elettromotrice termoelettrica assoluta del metallo A

$$\epsilon_A \;=\; \frac{L_{12}^A}{eT\,L_{11}^A}\,, \tag{17.53}$$

per cui

$$\epsilon_{AB} \;=\; \epsilon_A - \epsilon_B\,. \tag{17.54}$$

La forza elettromotrice termoelettrica assoluta rappresenta la terza grandezza cercata per ridefinire i tre coefficienti cinetici.

17.3.4 Determinazione dei coefficienti cinetici

Possiamo ora riscrivere le equazioni dinamiche, cioè le relazioni fenomenologiche tra forze e flussi (17.43), esprimendo i coefficienti cinetici L_{ij} in funzione delle tre grandezze $\sigma_{\rm el}, \epsilon, K_{\rm th}$ introdotte sopra.
Facendo uso delle (17.46), (17.48) e (17.53) si può facilmente trovare

$$L_{11} = \frac{T\,\sigma_{\rm el}}{e^2}\,, \qquad L_{12} = \frac{\epsilon\,T^2\,\sigma_{\rm el}}{e}\,, \qquad L_{22} = T^2\,K_{\rm th} + \epsilon^2\,T^3\,\sigma_{\rm el}\,. \tag{17.55}$$

Sostituendo le (17.55) nella (17.43)

$$\begin{cases} J_n \;=\; \dfrac{\sigma_{\rm el}}{e^2}\,\nabla(-\mu) \;+\; \dfrac{\epsilon\,T^2\sigma_{\rm el}}{e}\,\nabla\left(\dfrac{1}{T}\right) \\[2ex] J_q \;=\; \dfrac{\epsilon\,T\,\sigma_{\rm el}}{e}\,\nabla(-\mu) \;+\; [T^2\,K_{\rm th} + \epsilon^2\,T^3\,\sigma_{\rm el}]\,\nabla\left(\dfrac{1}{T}\right) \end{cases} \tag{17.56}$$

Sul significato del flusso di calore

Dalla prima delle (17.56) ricaviamo

$$\nabla(-\mu) \;=\; \frac{e^2}{\sigma_{\rm el}}\,J_n \;-\; \epsilon\,eT^2\,\nabla\left(\frac{1}{T}\right)\,. \tag{17.57}$$

Sostituendo la (17.57) nella seconda delle (17.56) si ottiene la seguente espressione per il flusso di calore:

$$J_q \;=\; -\,K_{\rm th}\,\nabla T \;+\; T\epsilon e\,J_n\,, \tag{17.58}$$

cui corrisponde il flusso di entropia

$$J_s \;=\; -\,(1/T)\,K_{\rm th}\,\nabla T \;+\; \epsilon e\,J_n\,. \tag{17.59}$$

Il flusso di calore è quindi dovuto

1. alla conduzione termica dovuta al gradiente di temperatura, primo termine a destra nella (17.58);
2. al moto degli elettroni, che trasportano entropia, secondo termine a destra nella (17.58); è il fenomeno della convezione.

17.3.5 Effetto Peltier

Consideriamo la giunzione tra due fili metallici A e B percorsi da corrente elettrica.
Alla giunzione, le temperature e i potenziali elettrici sono uguali, $T^{(A)} = T^{(B)}$ e $\mu^{(A)} = \mu^{(B)}$.
Per quanto riguarda i flussi:

a) poiché il numero di elettroni si deve conservare, i flussi di elettroni sono uguali nei due fili: $J_n^{(A)} = J_n^{(B)}$
b) l'energia degli elettroni è diversa nei due metalli, pertanto sono diversi i flussi di energia (e di calore) nei due fili: $J_u^{(A)} \neq J_u^{(B)}$ e quindi $J_q^{(A)} \neq J_q^{(B)}$.

La differenza tra i flussi di calore nei due fili $J_q^{(A)} - J_q^{(B)}$ corrisponde a calore scambiato con l'ambiente circostante (effetto Peltier).
Si definisce il coefficiente di Peltier (calore sviluppato per flusso unitario di carica)

$$\pi_{AB} \;=\; \frac{J_q^{(B)} - J_q^{(A)}}{e\,J_n} \tag{17.60}$$

Se imponiamo $\nabla(1/T) = 0$ nelle (17.56) (cioè imponiamo che la giunzione sia isoterma) troviamo immediatamente la relazione tra flussi di calore e flussi di elettroni per i due metalli:

$$J_q^{(A)} \;=\; T\epsilon_A\, e\, J_n\,, \qquad J_q^{(B)} \;=\; T\epsilon_B\, e\, J_n \tag{17.61}$$

Facendo la differenza $J_q^{(B)} - J_q^{(A)}$ è facile vedere che il coefficiente di Peltier è legato alla forza elettro-motrice termoelettrica dalla relazione

$$\pi_{AB} \;=\; T\,(\epsilon_B - \epsilon_A)\,. \tag{17.62}$$

La relazione, trovata empiricamente da W. Thomson (lord Kelvin) nel 1842, viene così derivata facendo uso delle relazioni fenomenologiche tra forze e flussi e della relazione di Onsager.

17.3.6 Effetto Thomson

Consideriamo un conduttore soggetto ad un gradiente di temperatura e quindi percorso da un flusso di calore. Supponiamo che il conduttore sia circondato da serbatoi termici a diverse temperature, in modo che in ogni punto il conduttore abbia la stessa temperatura del serbatoio locale. In queste condizioni non c'è flusso di calore tra il conduttore e l'ambiente circostante.
Facciamo ora scorrere nel conduttore anche una corrente elettrica descritta da un flusso J_n di elettroni. Come effetto si avrà uno scambio di calore tra il conduttore ed i serbatoi, dovuto a due cause:

1. effetto Joule (irrreversibile): dissipazione di energia elettrica in calore
2. effetto Thomson (reversibile): scambio di calore dovuto alla corrente elettrica in presenza di un gradiente di temperatura

Si definisce il coefficiente di Thomson

$$\tau \;=\; \frac{\text{calore di Thomson}}{\nabla T\, e\, J_n} \tag{17.63}$$

Facendo uso delle equazioni dinamiche (17.56) si può trovare un collegamento tra effetto Thomson ed effetto Seebeck:

$$\tau \;=\; -T\,\frac{d\epsilon}{dT}\,. \tag{17.64}$$

Il coefficiente di Thomson τ si può collegare anche al coefficiente di Peltier π_{AB}. Derivando la (17.62) si ottiene infatti

$$\frac{d\pi_{AB}}{dT} \;=\; \epsilon_B - \epsilon_A + \tau_A - \tau_B\,. \tag{17.65}$$

Anche la (17.65) fu ottenuta empiricamente da W. Thomson (lord Kelvin) a metà Ottocento.

Dimostrazione della (17.64)

Nel conduttore non isolato (perché a contatto con i serbatoi) il flusso di energia ha divergenza non nulla, che può essere espressa (in notazione unidimensionale) come

$$\nabla J_u \;=\; \nabla(J_q + \mu\, J_n) \;=\; \nabla J_q + J_n \nabla\mu \tag{17.66}$$

(perché $\nabla J_n = 0$, il numero di elettroni nel conduttore si conserva).
Sostituendo nella (17.66) le espressioni (17.57) e (17.58) di $\nabla(-\mu)$ e di J_q si ottiene

$$\nabla J_u \;=\; \nabla[-K_{\rm th}\,\nabla T] \;+\; T\,(eJ_n)\,\nabla\epsilon \;-\; (e^2/\sigma_{\rm el})J_n J_n \tag{17.67}$$

Il primo termine a destra nella (17.67) è legato al gradiente di temperatura e non dipende dalla presenza della corrente elettrica nel conduttore. Non contribuisce pertanto alla divergenza di J_u dovuta agli effetti Joule e Thomson, che si esprime quindi come

$$\nabla J_u \;=\; T\,(eJ_n)\,\nabla\epsilon \;-\; (1/\sigma_{\rm el})(e\,J_n)^2 \tag{17.68}$$

Ponendo

$$\nabla\epsilon \;=\; \frac{d\epsilon}{dT}\,\nabla T \tag{17.69}$$

si ha infine

$$\nabla J_u \;=\; T\,(eJ_n)\,\frac{d\epsilon}{dT}\,\nabla T \;-\; \frac{1}{\sigma_{\rm el}}\,(e\,J_n)^2\,. \tag{17.70}$$

Analizziamo i due termini a destra nella (17.70).

1. Il primo termine si riferisce all'effetto Thomson; la variazione del flusso di energia è legata al gradiente di temperatura e alla variazione con la temperatura della forza elettromotrice termoelettrica ϵ. Il contributo di Thomson può essere positivo o negativo a seconda della direzione relativa di J_n e ∇T.
   Da questo primo termine si ricava facilmente la relazione (17.64).
2. Il secondo termine si riferisce all'effetto Joule. La variazione del flusso di energia è sempre negativa ed è proporzionale al quadrato del flusso di elettroni.

Capitolo 18

Stati stazionari di non equilibrio

In questo Capitolo ci occupiamo degli stati stazionari di non equilibrio.
Per la Termodinamica dei processi irreversibili, gli stati stazionari di non equilibrio svolgono un ruolo analogo a quello che gli stati di equilibrio svolgono per la Termodinamica dell'equilibrio.

18.1 Definizioni di stato stazionario

18.1.1 Definizione; equazione di continuità

Abbiamo introdotto al § 16.3 la definizione di stato stazionario di non equilibrio: un sistema è in uno stato stazionario se le sue grandezze di stato non dipendono dal tempo; ad esempio

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = 0\,, \quad \frac{\partial c_i}{\partial t} = 0\,, \quad \frac{\partial \rho_e}{\partial t} = 0\,, \quad \frac{\partial s_v}{\partial t} = 0\,. \tag{18.1}$$

Abbiamo anche distinto il comportamento delle grandezze conservative e delle grandezze non conservative.

1. Per le grandezze conservative (ad esempio l'energia) l'equazione di continuità richiede che la divergenza del flusso sia nulla negli stati stazionari

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{J}_u \;=\; 0 \qquad \text{(stato stazionario)} \tag{18.2}$$

2. Per le grandezze non conservative l'equazione di continuità contiene anche un termine di creazione o distruzione. Nel caso importante dell'entropia ci può essere solo creazione; in uno stato stazionario la divergenza del flusso di entropia è uguale alla creazione locale:

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{J}_s \;=\; \sigma \qquad \text{(stato stazionario)} \tag{18.3}$$

18.1.2 Proprietà stato stazionario

Consideriamo un sistema che si trova inizialmente in uno stato qualsiasi di non equilibrio termodinamico e studiamo la sua evoluzione temporale.
Distinguiamo due casi:

1. Sistema privo di vincoli esterni

Un sistema privo di vincoli esterni (sistema isolato) evolve nel tempo verso uno stato di equilibrio termodinamico (Postulato fondamentale della Termodinamica dell'equilibrio, Cap. 5).

2. Sistema con vincoli esterni

Un sistema soggetto a vincoli esterni (ad esempio una barra metallica collegata ai due estremi a due serbatoi con temperature differenti) evolve nel tempo verso uno stato stazionario di non equilibrio. In un sistema vincolato conviene distinguere le forze termodinamiche fisse (che rappresentano i vincoli) e le forze termodinamiche libere:

a) Per le forze fisse $\vec{\mathcal{F}}_i$, l'equazione di continuità si risolve

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{J}_i \;=\; 0 \quad \Rightarrow \quad \vec{J}_i = \text{costante} \neq 0\,. \tag{18.4}$$

b) Per le forze libere $\vec{\mathcal{F}}_k$ l'equazione di continuità si risolve invece

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{J}_k \;=\; 0 \quad \Rightarrow \quad \vec{J}_k = 0\,. \tag{18.5}$$

Possiamo pertanto concludere:

1. Uno stato stazionario di non equilibrio si stabilisce solo se sono presenti forze termodinamiche fisse $\mathcal{F}_i$. In un sistema isolato non può instaurarsi uno stato stazionario di non equilibrio.
2. In uno stato stazionario di non equilibrio, i flussi coniugati a forze libere $\mathcal{F}_k$ si annullano, $J_k = 0$.
3. Uno stato stazionario di non equilibrio comporta produzione di entropia $\sigma = \sum_i \mathcal{F}_i J_i$, dove $\mathcal{F}_i$ sono forze fisse. Per mantenere uno stato stazionario di non equilibrio è necessario un degrado dell'energia.

Esempio 1: Per i fenomeni termoelettrici studiati al § 17.3 le forze termodinamiche (unidimensionali) sono $\nabla(1/T)$ e $\nabla(-\mu/t)$, con $\mu = -e\phi$. I flussi corrispondenti sono J_u e J_n. Se il gradiente di temperatura viene mantenuto fisso e si lascia libero il gradiente di potenziale elettrico, lo stato stazionario è caratterizzato da $J_n = 0$. L'accoppiamento dei due processi irreversibili dà origine ad un valore finito della forza elettromotrice termoelettrica $\nabla\phi$, cioè della forza libera. Il rapporto $\Delta\phi/\Delta T$ è la forza elettromotrice termoelettrica dell'effetto Seebeck.

Esempio 2: Negli effetti elettrocinetici in sistemi discreti le forze sono le differenze di pressione Δp e di potenziale elettrico $\Delta\phi$ e i corrispondenti flussi sono i flussi di materia e di corrente elettrica. Se si fissa $\Delta\phi$ e si lascia libera Δp si instaura uno stato stazionario caratterizzato da flusso nullo di materia e si crea una pressione elettro-osmotica $\Delta p/\Delta\phi$.

Esempio 3: Negli effetti termomeccanici in sistemi discreti le forze sono le differenze di pressione Δp e temperatura ΔT e i corrispondenti flussi sono i flussi di materia e di calore. Se si fissa ΔT e si lascia libera Δp si instaura uno stato stazionario caratterizzato da flusso nullo di materia e si crea una pressione termo-molecolare $\Delta p/\Delta T$.

18.2 Minima produzione di entropia

In uno stato stazionario la produzione di entropia ha il valore minimo compatibile con le condizioni ausiliarie, da specificarsi caso per caso.
Considereremo qui due esempi significativi, un accoppiamento tra forze e flussi e una reazione chimica.

18.2.1 Esempio 1: forze e flussi accoppiati

Come abbiamo visto sopra, in uno stato stazionario di non equilibrio i flussi delle forze libere si annullano. Le forze libere stesse invece non necessariamente si annullano, a causa del possibile accoppiamento dei processi irreversibili.
Se i processi corrispondenti alle forze libere si accoppiano con i processi corrispondenti alle forze fisse, in un processo stazionario le forze libere si assestano in modo da rendere minima la produzione σ di entropia, compatibilmente con i valori dei vincoli (forze fisse).

Per vederlo, consideriamo il caso più semplice, un sistema con due forze e due flussi

$$\begin{array}{lcl} \mathcal{F}_1 \text{ fissa} & \rightarrow & J_1 \text{ costante} \neq 0 \\ \mathcal{F}_2 \text{ libera} & \rightarrow & J_2 = 0 \end{array} \tag{18.6}$$

e consideriamo leggi fenomenologiche lineari con coefficienti cinetici indipendenti dalle forze:

$$\begin{array}{rcl} J_1 & = & L_{11}\,\mathcal{F}_1 \;+\; L_{12}\,\mathcal{F}_2 \\ J_2 & = & L_{21}\,\mathcal{F}_1 \;+\; L_{22}\,\mathcal{F}_2 \end{array} \tag{18.7}$$

La produzione di entropia

$$\sigma \;=\; J_1\,\mathcal{F}_1 \;+\; J_2\,\mathcal{F}_2 \tag{18.8}$$

diviene, facendo uso delle (18.7) e della relazione di Onsager $L_{12} = L_{21}$,

$$\sigma \;=\; L_{11}\,\mathcal{F}_1^2 \;+\; 2\,L_{12}\,\mathcal{F}_1\mathcal{F}_2 \;+\; L_{22}\,\mathcal{F}_2^2\,. \tag{18.9}$$

Calcoliamo ora la derivata della produzione di entropia σ rispetto alla forza libera $\mathcal{F}_2$:

$$\frac{\partial\sigma}{\partial\mathcal{F}_2} \;=\; 2\mathrm{L}_{12}\,\mathcal{F}_1 \;+\; 2\,L_{22}\,\mathcal{F}_2 \;=\; 2\,J_2\,. \tag{18.10}$$

Nello stato stazionario il flusso coniugato alla forza libera si annulla, $J_2 = 0$ e quindi

$$\frac{\partial\sigma}{\partial\mathcal{F}_2} \;=\; 0 \qquad \text{(stato stazionario)} \tag{18.11}$$

Poiché σ è una forma quadratica definita non negativa, la (18.11) implica che nello stato stazionario si ha un minimo della produzione di entropia.
La (18.10) si può generalizzare al caso di un numero qualsiasi di forze fisse e libere:

$$\frac{\partial\sigma}{\partial\mathcal{F}_k} \;=\; 2\,J_k \;=\; 0 \qquad \text{(stato stazionario)} \tag{18.12}$$

dove $\mathcal{F}_k$ è una qualsiasi forza libera.

Osservazione importante

Riprendiamo il confronto, accennato all'inizio del Capitolo, tra sistemi in equilibrio termodinamico e sistemi in uno stato stazionario di non equilibrio. Anche per i sistemi fuori equilibrio possiamo introdurre una forma di criterio di evoluzione.

1. In un sistema isolato, la rimozione dei vincoli interni induce un processo irreversibile verso uno stato finale di equilibrio termodinamico, caratterizzato dal valore estremo (massimo) dell'entropia S rispetto alle possibili fluttuazioni interne al sistema (Postulato fondamentale della Termodinamica macroscopica dell'equilibrio, Cap. 5).
2. Un sistema non isolato, soggetto sia a forze libere che a forze fisse e preparato inizialmente in uno stato qualsiasi di non equilibrio, evolve nel tempo verso uno stato stazionario di non equilibrio caratterizzato dal valore estremo (minimo) della produzione di entropia σ rispetto alle forze libere.

18.2.2 Esempio 2: reazione chimica stazionaria

Un esempio particolarmente importante e interessante è rappresentato dalle reazioni chimiche stazionarie.
Consideriamo un sistema aperto e fissiamo le seguenti proprietà:

1. Il sistema scambia con l'esterno i componenti α (entrante) e ω (uscente).
2. All'interno del sistema avviene una sequenza di reazioni consecutive

$$\alpha \rightarrow \beta \rightarrow \gamma \rightarrow \cdots \rightarrow \omega$$

3. Sia v_i la velocità dell'i-ma reazione.

Conservazione della massa

La conservazione della massa impone i seguenti vincoli alle variazioni delle quantità dei singoli componenti:

$$\frac{dn_\alpha}{dt} = \frac{d_e n_\alpha}{dt} - v_1\,; \quad \frac{dn_\beta}{dt} = v_1 - v_2\,; \quad \frac{dn_\gamma}{dt} = v_2 - v_3,; \cdots ; \frac{dn_\omega}{dt} = v_f + \frac{d_e n_\omega}{dt}\,. \tag{18.13}$$

Produzione di entropia

La produzione (positiva) di entropia è data da

$$T\,\frac{d_i S}{dt} \;=\; A_\alpha \frac{d_e n_\alpha}{dt} + \sum_\rho A_\rho v_\rho - A_\omega \frac{d_e n_\omega}{dt}\,, \tag{18.14}$$

dove l'indice ρ nella sommatoria individua le diverse reazioni chimiche e si sono introdotte le due affinità

$$A_\alpha \;=\; \mu_\alpha^{\rm amb} - \mu_\alpha^{\rm sist}\,, \qquad A_\omega \;=\; \mu_\omega^{\rm amb} - \mu_\omega^{\rm sist}\,. \tag{18.15}$$

Stato stazionario

Lo stato stazionario è caratterizzato dall'indipendenza dal tempo delle variabili di stato :

$$\frac{dn_i}{dt} \;=\; 0 \quad \text{per tutti i componenti} \tag{18.16}$$

Di conseguenza, nello stato stazionario

$$\frac{d_e n_\alpha}{dt} = v_1 = v_2 = v_3 = \cdots = -\frac{d_e n_\omega}{dt} \;=\; v\;: \tag{18.17}$$

le velocità dei fenomeni di trasporto e delle reazioni chimiche hanno un medesimo valore v.
Nello stato stazionario l'espressione della produzione di entropia può perciò venire semplificata

$$T\,\frac{d_i S}{dt} \;=\; \Big[A_\alpha + \sum\nolimits_\rho A_\rho + A_\omega\Big]\; v \;=\; A\,v \;>\; 0\,, \tag{18.18}$$

dove

$$A \;=\; A_\alpha + \sum\nolimits_\rho A_\rho + A_\omega \tag{18.19}$$

è l'affinità globale, funzione delle concentrazioni di α e ω fuori dal sistema. L'affinità globale è un parametro controllabile dallo sperimentatore.
Una volta fissata l'affinità globale A (forza termodinamica), il sistema evolve spontaneamente verso lo stato stazionario.

Relzioni fenomenologiche lineari

Se ora imponiamo che le relazioni fenomenologiche tra forze e flussi siano lineari

$$v_i \;=\; \sum_j L_{ij}\,\frac{A_j}{T}\,, \tag{18.20}$$

la produzione di entropia assume la forma

$$\frac{d_i S}{dt} \;=\; \sum_i v_i\,\frac{A_i}{T} \;=\; \sum_{ij} L_{ij}\,\frac{A_i}{T}\,\frac{A_j}{T} \;>\; 0\,. \tag{18.21}$$

Nota: La linearità delle relazioni fenomenologiche è generalmente una buona approssimazione per forze e flussi vettoriali; rappresenta invece un'ipotesi piuttosto restrittiva per la gran parte delle reazioni chimiche reali.

Minima produzione di entropia

Vogliamo ora dimostrare che la minima produzione di entropia corrisponde allo stato stazionario. Allo scopo, fissiamo un valore dell'affinità globale A/T e imponiamo che la produzione di entropia sia minima rispetto ai possibili valori delle singole affinità A_i/T. Si tratta di un problema di minimo vincolato, che può essere risolto con il metodo dei moltiplicatori di Lagrange, introducendo la grandezza ausiliaria

$$\Phi \;=\; \sum_{ij} L_{ij}\,\frac{A_i}{T}\,\frac{A_j}{T} \;-\; \lambda \sum_i \frac{A_i}{T}\,, \tag{18.22}$$

dove λ è il moltiplicatore di Lagrange.
Annulliamo ora le derivate di Φ rispetto a ognuna delle affinità A_i:

$$\frac{d\Phi}{d(A_i/T)} \;=\; \sum_j L_{ij}\,\frac{A_j}{T} \;-\; \lambda \;=\; v_j - \lambda \;=\; 0\,. \tag{18.23}$$

Lo stato di minima produzione di entropia corrisponde quindi allo stato stazionario, in quanto tutte le velocità sono uguali, $v_i = \lambda$.

18.2.3 Flusso di entropia

Consideriamo un sistema in uno stato stazionario di non equilibrio.
Poiché lo stato è stazionario, l'entropia totale dell'intero sistema non può variare:

$$\frac{dS}{dt} \;=\; \frac{d_eS}{dt} \;+\; \frac{d_iS}{dt} \;=\; 0\,. \tag{18.24}$$

La produzione locale di entropia $\sigma > 0$ è sempre positiva, pertanto anche la produzione totale è positiva, $d_iS/dt > 0$. La (18.24) può essere soddisfatta solo se $d_eS/dt < 0$, se cioè il flusso totale di entropia è negativo (l'entropia uscente dal sistema è maggiore dell'entropia entrante).
Un sistema isolato non può sostenere uno stato stazionario di non equilibrio.

Esempio 1: Consideriamo una sbarra metallica i cui estremi sono collegati a due serbatoi alle temperature T_2 e T_1, con $T_2 > T_1$ (§ 15.1). Il calore prelevato dal serbatoio caldo fluisce attraverso la sbarra e viene ceduto al serbatoio freddo. Nello stato stazionario, il flusso negativo di entropia $d_eS/dt < 0$ compensa la produzione $d_iS/dt > 0$. Il processo irreversibile di conduzione è accompagnato da un degrado dell'energia.

Esempio 2: Consideriamo un sistema aperto omogeneo, privo di reazioni chimiche, in uno stato stazionario di non equilibrio caratterizzato dallo scambio di calore e materia con l'ambiente. Utilizzando l'espressione (16.22) del § 16.1 per il differenziale dell'entropia, il flusso di entropia, necessariamente negativo, si può esprimere

$$\frac{d_eS}{dt} \;=\; \frac{1}{T}\,\frac{d\Phi}{dt} - \sum\nolimits_k \frac{\mu_k}{T}\,\frac{dn_k}{dt} < 0\,, \tag{18.25}$$

dove

$$d\Phi \;=\; T\sum n_k\,ds_k + \sum h_k\,dn_k \;=\; đQ + \sum h_k\,dn_k$$

rappresenta la somma delle energie scambiate per contatto termico (conduzione) $đQ$ e per convezione $\sum h_k\,dn_k$. Isolando il flusso di calore J_q, e ricordando che $\mu = g = h - Ts$, il flusso di entropia (18.25) si può riscrivere

$$\frac{d_eS}{dt} \;=\; \frac{1}{T}\,J_q - \sum\nolimits_k \frac{\mu_k - h_k}{T}\,\frac{dn_k}{dt} \;=\; \frac{1}{T}\,J_q + \sum\nolimits_k s_k\,\frac{dn_k}{dt} < 0\,, \tag{18.26}$$

In particolare, se il flusso di calore J_q è nullo, la (18.26) mostra che nello stato stazionario la densità di entropia s della materia uscente dal sistema deve essere maggiore della densità di entropia entrante; si dice talora che il processo irreversibile "degrada" la materia, in quando ne aumenta l'entropia per unità di volume.

18.2.4 Stabilità dello stato stazionario

Nella Termodinamica dell'equilibrio abbiamo osservato come l'equilibrio termodinamico sia necessariamente stabile e ci siamo preoccupati di verificare le condizioni di stabilità degli stati di equilibrio (§ 9.6). Vogliamo ora analogamente studiare la stabilità degli stati stazionari di non equilibrio nei sistemi lineari.
Allo scopo, iniziamo con il considerare la dipendenza dal tempo della produzione di entropia σ, limitandoci per semplicità ad un sistema con due sole forze e due soli flussi. Differenziando l'espressione generale (18.8) si ottiene

$$\frac{d\sigma}{dt} = \left[J_1 \frac{d\mathcal{F}_1}{dt} + J_2 \frac{d\mathcal{F}_2}{dt} \right] + \left[\mathcal{F}_1 \frac{dJ_1}{dt} + \mathcal{F}_2 \frac{dJ_2}{dt} \right] , \tag{18.27}$$

dove si sono distinti i contributi dovuti alla variazione delle forze e i contributi dovuti alla variazione dei flussi.
Differenziando la (18.9), valida per le relazioni fenomenologiche lineari e sostituendo le (18.7), si ottiene

$$\frac{d\sigma}{dt} = 2 \left[J_1 \frac{d\mathcal{F}_1}{dt} + J_2 \frac{d\mathcal{F}_2}{dt} \right] . \tag{18.28}$$

Il confronto della (18.28) con la (18.27) mostra che, per i sistemi lineari, i contributi alla variazione temporale di σ dovuti alle variazioni dei flussi sono uguali ai contributi dovuti alla variazione delle forze.
È conveniente ora esprimere le variazioni temporali delle forze $\mathcal{F}_i$ in termini di variazioni temporali delle variabili estensive X_i, riferite ad un sottosistema sufficientemente piccolo da poter essere considerato comunque in equilibrio locale; le derivate temporali delle grandezze estensive a loro volta corrispondono ai flussi J_i; pertanto

$$\frac{d\mathcal{F}_i}{dt} = \frac{\partial \mathcal{F}_i}{\partial X_1} \frac{dX_1}{dt} + \frac{\partial \mathcal{F}_i}{\partial X_2} \frac{dX_2}{dt} = \frac{\partial \mathcal{F}_i}{\partial X_1} J_1 + \frac{\partial \mathcal{F}_i}{\partial X_2} J_2 . \tag{18.29}$$

Teniamo anche presente che le forze termodinamiche tendono a riportare il sistema verso l'equilibrio. Dalla teoria delle fluttuazioni si ottiene che

$$\mathcal{F}_i = \frac{\partial \Delta_i S}{\partial X_i} . \tag{18.30}$$

Inserendo le (18.29) e (18.30) nella (18.28) si ottiene infine

$$\frac{1}{2} \frac{d\sigma}{dt} = J_1^2 \frac{\partial^2 \Delta_i S}{\partial X_1^2} + 2 J_1 J_2 \frac{\partial^2 \Delta_i S}{\partial X_1 \partial X_2} + J_2^2 \frac{\partial^2 \Delta_i S}{\partial X_2^2} . \tag{18.31}$$

L'espressione a secondo membro della (18.31) è una forma quadratica definita negativa (teoria delle fluttuazioni).
Pertanto

$$\frac{d\sigma}{dt} \leq 0 . \tag{18.32}$$

La variazione nel tempo della produzione di entropia non può essere positiva. Lo stato stazionario è uno stato stabile di minima produzione di entropia (per i sistemi lineari).

La riduzione della produzione di entropia rappresenta quindi il *criterio di evoluzione* dei sistemi lineari fuori equilibrio. Lo stato finale è uno stato stazionario di non equilibrio, con produzione minima di entropia.

Parte V

Appendici

Appendice A

Tabelle

Tabella A.1: L'alfabeto greco

Nome	*Minuscola*	*Maiuscola*	*Nome*	*Minuscola*	*Maiuscola*
Alfa	α	A	Ni (nu)	ν	N
Beta	β	B	Xi	ξ	Ξ
Gamma	γ	Γ	Omicron	o	O
Delta	δ	Δ	Pi	π	Π
Epsilon	ϵ, ε	E	Rho	ρ	P
Zeta	ζ	Z	Sigma	σ	Σ
Eta	η	H	Tau	τ	T
Theta	θ, ϑ	Θ	Upsilon	υ	Υ
Iota	ι	I	Phi	ϕ	Φ
Kappa	κ	K	Chi	χ	X
Lambda	λ	Λ	Psi	ψ	Ψ
Mi (mu)	μ	M	Omega	ω	Ω

Tabella A.2: Valori approssimati di alcune costanti utili in termodinamica.

Costante	*Simbolo*	*Valore*	*Unità*
Elettronvolt	eV	$1.602 \cdot 10^{-19}$	J
Costante di Planck	h	$6.626 \cdot 10^{-34}$	J s
		$4.136 \cdot 10^{-15}$	eV s
Costante di Planck ridotta	$\hbar = h/2\pi$	$1.055 \cdot 10^{-34}$	J s
		$6.583 \cdot 10^{-16}$	eV s
Unità di massa atomica	u	$1.660 \cdot 10^{-27}$	kg
Numero di Avogadro	N_A	$6.022 \cdot 10^{23}$	mol^{-1}
Costante dei gas	R	8.314	J mol^{-1} K^{-1}
Costante di Boltzmann	k_B	$1.381 \cdot 10^{-23}$	J K^{-1}
		$8.617 \cdot 10^{-5}$	eV K^{-1}

Tabella A.3: Valori di alcune costanti della Fisica, dalla compilazione CODATA del 1998.

Costante	*Simbolo*	*Valore*	*Unità*
Velocità della luce nel vuoto	c	299 792 458	m s^{-1}
Permeabilità del vuoto	μ_0	$4\pi \cdot 10^{-7}$	H m^{-1}
Permittività del vuoto	$\epsilon_0 = 1/\mu_0 c^2$	8.854 187 817... $\cdot 10^{-12}$	F m^{-1}
Costante gravitazionale	G	$6.673(10) \cdot 10^{-11}$	$\mathrm{m}^3\mathrm{kg}^{-1}\mathrm{s}^{-2}$
Costante di Planck	h	$6.626\,068\,76(52) \cdot 10^{-34}$	J s
Carica elementare	e	$1.602\,176\,462(63) \cdot 10^{-19}$	C
Massa dell'elettrone	m_e	$9.109\,381\,88(72) \cdot 10^{-31}$	kg
Massa del protone	m_p	$1.672\,621\,58(13) \cdot 10^{-27}$	kg
Massa del neutrone	m_n	$1.674\,927\,16(13) \cdot 10^{-27}$	kg
Unità di massa atomica	u	$1.660\,538\,73(13) \cdot 10^{-27}$	kg
Costante di struttura fine	α	$7.297\,352\,533(27) \cdot 10^{-3}$	
Costante di Rydberg	R_∞	109 73731.568 549(83)	m^{-1}
Raggio di Bohr	a_0	$0.529\,177\,2083(19) \cdot 10^{-10}$	m
Magnetone di Bohr	μ_B	$927.400\,899(37) \cdot 10^{-26}$	J T^{-1}
Magnetone nucleare	μ_N	$5.050\,783\,17(20) \cdot 10^{-27}$	J T^{-1}
Numero di Avogadro	N_A	$6.022\,141\,99(47) \cdot 10^{23}$	mol^{-1}
Costante di Faraday	F	96 485.3415(39)	C mol^{-1}
Costante dei gas	R	8.314 472(15)	J mol^{-1} K^{-1}
Costante di Boltzmann	k_B	$1.380\,6503(24) \cdot 10^{-23}$	J K^{-1}

Appendice B

Note storiche

In questa Appendice vengono forniti alcuni spunti per delineare lo sviluppo storico della Termodinamica. Eventuali approfondimenti possono essere basati su testi specializzati (un elenco necessariamente incompleto si può trovare in Appendice C).

B.1 Sviluppo storico dei concetti fondamentali

B.1.1 Antichità e Medio Evo

- Le prime idee empiriche sulla temperatura risalgono all'antica Grecia, e sono legate alle descrizioni della fisiologia del corpo umano da parte dei medici Ippocrate (460–370 a.C.) e Galeno (131–200 circa). Il concetto di temperatura è legato al mescolamento ("temperamento") dei diversi fluidi che si riteneva scorressero nel corpo umano, a sua volta dipendente dalla latitudine geografica (climi freddi, temperati e caldi).
- La prima scala di temperatura fu inventata da Galeno e si basava su un punto neutro, ottenuto mescolando uguali quantità di ghiaccio e acqua bollente, nonché quattro gradi di temperatura al di sopra e quattro gradi al di sotto. Questa scala grossolana sopravvisse, attraverso la mediazione degli Arabi, fino al Rinascimento, e veniva spesso legata ai 90 gradi di latitudine dall'Equatore al Polo.
- Tecnologia della lavorazione dei metalli, alchimia [da completare...]

B.1.2 Termometria

- Intorno al 1610 Galileo Galilei (1564–1642) costruisce i primi termoscopi, che consentono il confronto quantitativo delle temperature di fluidi diversi. Ad opera dell'Accademia del Cimento si sviluppano i primi termometri, senza punti fissi.
- Nel 1701 Newton propone due punti fissi: congelamento dell'acqua e temperatura del corpo umano. Molte altre scale con diversi punti fissi vengono sviluppate contemporaneamente.
- Nel 1714 l'olandese G. Farenheit (1686-1736) costruisce il primo termometro a mercurio e introduce la scala Farenheit: lo zero è la temperatura più bassa allora raggiungibile con una mescolanza di acqua e sale marino. I punti di congelamento ed ebollizione dell'acqua sono fissati rispettivamente a 32 e 212 °F; la differenza è 180. La scala Farenheit sopravvive ostinatamente nei paesi anglosassoni (UK e USA).
- Nel 1742 lo svedese A. Celsius (1701-1744) introduce la scala centigrada che porta il suo nome; i punti fissi sono il congelamento e l'ebollizione dell'acqua a pressione atmosferica. Curiosamente, la scala Celsius originale era rovesciata: 0°C per l'ebollizione e 100°C per il congelamento.
- Lo sviluppo delle conoscenze sulla fisica dei gas (equazione di stato dei gas ideali) e della concezione atomica della materia portano a concepire, nella prima metà dell'800, l'idea di una temperatura minima possibile.

- Nel 1848 W. Thomson, lord Kelvin, introduce la temperatura termodinamica assoluta e il concetto di zero assoluto. Nasce la scala Kelvin, che assume ancora come punti fissi il congelamento e la fusione dell'acqua a pressione costante. La scala Kelvin è centigrada come la scala Celsius.
- La Conferenza Generale dei Pesi e Misure (CGPM) del 1954 stabilisce come unico punto fisso della scala Kelvin il punto triplo dell'acqua. Nel 1967 il grado Kelvin (°K) diviene semplicemente Kelvin (K).

B.1.3 Fisica dei gas

1644 E. Torricelli misura la pressione atmosferica.

1654 von Guericke, esperienza degli emisferi di Magdeburgo.

1714 R. Boyle verifica per l'aria la relazione tra pressione e volume che porta il suo nome.

B.1.4 Calore

- Primi approcci. Il flogisto.
  - Il filosofo inglese F. Bacon (1561–1626), uno dei primi fautori della necessità di dare una base empirica alla scienza, elenca una serie di sorgenti di "calore".
  - L'abate francese P. Gassendi (1592–1655) sostenitore dell'empirismo e convinto atomista, associa i concetti di "caldo" e "freddo" a differenti tipi di specie atomiche.
  - J. J. Becher (1635-1682), medico e chimico tedesco, introduce il principio di infiammabilità presente nelle sostanze combustibili. G. E. Stahl (1660-1734), medico e chimico tedesco, introduce il termine "flogisto" per indicare il principio di infiammabilità.
  - Joseph Black (1728-1799), medico e chimico scozzese, distingue tra quantità (calore) e qualità (temperatura) e introduce i concetti di capacità termica e calore latente.
- Il calore come sostanza: il "calorico"
  - Il francese Antoine Lavoisier (1743-1794) ha dato un contributo essenziale allo sviluppo della chimica quantitativa moderna, con la misura accurata delle masse prima e dopo le reazioni chimiche. A lui si deve il consolidamento dell'idea che il calore sia una sostanza indistruttibile (il "calorico"). La teoria del calorico è supportata, oltre che dal prestigio di Lavoisier, anche dal suo successo nell'intepretare gli esperimenti calorimetrici.
  - Nel 1822: teoria della conduzione termica di Fourier.
  - Laplace spiega la velocità del suono nei gas.
- Il calore come movimento
  - R. Boyle (1627-1691) studia il calore prodotto per attrito.
  - B. Thompson, conte Rumford (1753-1824) osserva la produzione di calore nella trapanazione dei cannoni.
  - H. Davy (1778-1829): lo sfregamento meccanico del ghiaccio provoca la fusione nonostante il calore specifico del liquido sia maggiore di quello del solido.

B.1.5 Macchine termiche; il problema del rendimento

- Nel 1688 l'ingegnere inglese T. Savery (1650-1715) realizza la prima pompa a vapore, l'"amico del minatore", costituita da due recipienti alternativamente riempiti di vapore prodotto da una caldaia e quindi raffreddati da getti d'acqua. La condensazione del vapore crea una depressione che aspira l'acqua dalla miniera.

- Lo scienziato francese Denis Papin (1647–1712) inventa la pentola a pressione (1680) e quindi nel 1690 realizza un motore atmosferico a vapore: il calore serve a vaporizzare l'acqua in un cilindro sollevando il pistone di chiusura; quando il pistone viene raffreddato, il vapore condensa e l'atmosfera spinge il pistone in basso; collegando il pistone mediante pulegge a dei pesi, è possibile ottenere lavoro. Nel 1705 progetta anche un battello a vapore.
- Nel 1712 il fabbro inglese T. Newcomen (1663-1729) perfeziona la macchina di Savery sostituendo i due recipienti con il cilindro a stantuffo di Papin, raffreddato da getti d'acqua.
- L'inglese John Smeaton (1724-1792) è noto per aver dato un'impostazione scientifica all'ingegneria civile. Eseguì i primi studi sul rendimento delle macchine idrauliche e delle macchine termiche. Il rendimento delle macchine termiche era allora definito dal rapporto tra peso sollevato e quantità di carbone bruciata. Conoscendo il tipo di carbone, è possibile calcolare il rendimento secondo la definizione moderna basata sul Primo Principio: il rendimento delle macchine di Newcomen era inferiore all' 1 %.
- Lo scozzese James Watt (1736-1819) introduce numerosi perfezionamenti per incrementare il rendimento delle macchine termiche (raggiungendo valori dell'ordine del $5 \div 7\,\%$) e la loro versatilità.
- Nel 1824 il francese N. L. Sadi Carnot (1796-1832) pubblica le "Riflessioni sulla potenza motrice del fuoco", in cui indaga in modo puramente teorico sulle condizioni di massimo rendimento delle macchine termiche. Le macchine termiche reversibili che operano tra due date temperature hanno tutte lo stesso rendimento. Le macchine irreversibili hanno rendimento minore.
- Nel 1834 Clapeyron scopre e riformula in modo matematico il lavoro di Carnot.
- Nel 1847 W. Thomson, lord Kelvin, viene a conoscenza del lavoro di Carnot.

B.1.6 Il Primo Principio

- L'idea della trasformazione di calore in lavoro, e quindi della non indistruttibilità del calorico, viene avanzata a fine '700 da Benjamin Thompson, conte di Rumford (1753–1814), a seguito delle sue esperienza sul calore sviluppato nella trapanazione delle canne di cannone.
- Nel 1807 Thomas Young (1773–1829) introduce in Meccanica il termine "energia".
- Il medico tedesco R. J. Mayer (1814–1878), stimolato da alcune osservazioni fatte durante un viaggio in acque tropicali (1840), postula per primo, seppure con stile più filosofico che scientifico, la conservazione dell'energia, e calcola, senza misurarlo, l'equivalente meccanico del calore.
- Nel 1843 lo scienziato dilettante inglese J. P. Joule (1818–1889) determina con accuratezza l'equivalente meccanico del calore mediante una serie di accurate misure, che ripeterà poi più volte nel tempo.
- Nel 1874, H. L. von Helmholtz spiega la conservazione dellenergia nei fenomeni dissipativi e di trasferimento di calore considerando la struttura atomica della materia e associando l'energia cinetica e l'energia potenziale atomica rispettivamente al calore libero e al calore latente.

B.1.7 Il Secondo Principio

- Nel 1850 R. Clausius (1822–1888) enuncia il Secondo Principio (enunciato di Clausius) e ridimostra il teorema di Carnot sul rendimento delle macchine termiche a partire dal nuovo principio.
- Nel 1851 W. Thomson lord Kelvin (1824–1907) riformula il Secondo Principio (attribuito a Clausius) nella forma alternativa nota come postulato di Kelvin.
- Nel 1854 W. Thomson propone una nuova denizione di temperatura termodinamica assoluta, basato sui principi della termodinamica.
- Nel 1865 R. Clausius introduce il concetto di entropia.

B.2 Personaggi rilevanti

Vengono qui considerati in ordine approssimativamente cronologico i personaggi principali che hanno contribuito allo sviluppo della Termodinamica.

B.2.1 James Watt (1736–1819)

Scozzese, assistente di laboratorio all'Università di Glasgow, iniziò ad occuparsi di macchine termiche riparando e migliorando un motore di Newcomen. Grazie all'apporto finanziario di un industriale,avviò quindi un'attività di costruttore e venditore.
Le innovazioni introdotte da Watt sono molte:

- condensatore separato
- doppio effetto (vapore alternativamente nelle due camere del cilindro)
- regolatore di potenza
- parallelogramma per la connessione tra bilancere e macchina rotativa
- concetto di lavoro = pressione × variazione di volume
- conversione del movimento lineare in movimento circolare

B.2.2 Benjamin Thompson, conte di Rumford (1753–1814)

Nato a Rumford negli Stati Uniti, fu costretto ad emigrare dopo l'indipendenza, perchè sostenitore dell'Inghilterra. Fu ospite dell'Elettore di Baviera, che lo creò "conte di Rumford". Si trasferì poi in Inghilterra, dove fu ammesso alla Royal Society. Infine passò a Parigi. Viaggiatore, avventuriero, inventore, imprenditore.
Studiando il calore prodotto nella trapanazione delle canne di cannone (eseguita per conto dell'Elettore di Baviera) guinse alla conclusione che il lavoro si converte in calore. Tentò anche una prima grossolana valutazione dell'equivalente meccanico del calore. Mise ulteriormente in crisi l'idea del calorico, verificando sperimentalmente che non si verificavano variazioni di peso a seguito degli scambi di calore.
Le scoperte di Rumford furono a lungo tempo ignorate.

B.2.3 N.L. Sadi Carnot (1796–1832)

Figlio del matematico, ingegnere e politico Lazare Carnot (1753-1823), che aveva pubblicato un saggio sul funzionamento e sul rendimento delle macchine idrauliche, Sadi Carnot, educato all'Ecole Polytechnique di Parigi, si dedica allo studio del rendimento delle macchine termiche dal punto di vista puramente speculativo.
Il lavoro di Sadi Carnot, pubblicato nel 1823 ("Riflessioni sulla potenza motrice del fuoco") si basa su:

- ricerca teorica delle condizioni di massimo rendimento per un motore che opera tra due temperature,
- schematizzazione astratta della macchina termica,
- analogia idraulica nell'ambito della teoria del calorico,
- concetto di trasformazione cilcica, concetto di reversibilità,
- dimostrazioni basate sulll'impossibilità del moto perpetuo.

Nel 1878 il fratello rende noti postumi gli appunti non pubblicati, da cui si desume che Carnot avesse abbandonato la teoria del calorico.

B.2.4 Julius Robert von Mayer (1814–1878)

Conseguita la laurea in medicina a Tubinga, nel 1840 si imbarca come medico di bordo su una nave diretta a Giava. Due fenomeni attirano la sua curiosità:

- Durante le tempeste, le acque dell'oceano diventano più calde.
- Nei climi tropicali il sangue venoso dei marinai è più rosso che nei climi temperati (viene cioè consumato meno ossigeno per produrre calore animale).

Queste osservazioni stimolano le sue considerazioni sull'equivalenza calore-lavoro e più in generale sulla conservazione dell'energia.
Al ritorno dal viaggio, esercita la professione di medico, ma continua ad occuparsi di Fisica da dilettante, con grosse lacune di meccanica e di matematica. Pubblica le "Osservazioni sulle forze della natura inanimata", con stile più filosofico che scientifico, in cui postula l'indistruttibilità delle "forze naturali". Dà una stima dell'equivalente meccanico della caloria, basandosi sulla differenza tra i calori specifici dell'aria a volume e pressione costanti. L'articolo di Mayer viene letto da Helmholtz.
Nonostante il linguaggio impreciso, a Mayer fu infine riconosciuta, nel 1858, la priorità nel postulare il principio di conservazione dell'energia.

B.2.5 James Prescott Joule (1818–1889)

Figlio di un birraio di Manchester, fu un abilissimo scienziato sperimentale dilettante, dotato di un proprio laboratorio privato.
Svolge le prime ricerche su motori elettrici alimentati da pile. Intorno al 1840 inizia lo studio quantitativo dei rapporti di conversione tra le diverse forme di "forze naturali": effetti termici delle correnti elettriche (effetto Joule) e calore sviluppato durante l'elettrolisi.
Nel 1843 scrive la prima memoria contenente la stima dell'equivalente meccanico dell'unità termica, ottenuta misurando il calore prodotto da una bobina immersa in acqua e rotante tra due magneti e il lavoro necessario per mantenerla in rotazione.
Tra il 1843 e il 1850 compie una serie di accurati esperimenti (calore adiabatico nei gas, calore prodotto per attrito nel ben noto mulinello, urti tra solidi, passaggio di fluidi attraverso fori sottili, etc.
Le sue conclusioni sulla conservazione dell'energia non furono inizialmente ben accolte dalla comunità scientifica. Suscitarono però l'interesse del giovane e brillante W. Thomson, futuro lord Kelvin, con il quale iniziò nel 1851 una proficua collaborazione. I loro studi sulla variazione di temperatura che si verifica all'espansione dei gas portarono alla scoperta dell'effetto Joule-Thomson.
Nel 1875 esegue, su incarico della Royal Society, una misura accurata dell'equivalente meccanico della caloria, ottenendo un valore che differisce dall'attuale dello 0.75 %.

B.2.6 Hermann L. von Helmholtz (1821–1894)

Medico, fu professore di fisiologia all'Università di Königsberg in Prussia (oggi Kaliningrad in Russia). Diede importanti contributi alla Fisica (termodinamica, ottica, acustica), grazie anche alle sue buone conoscenze matematiche.
Estende la concezione meccanica della conservazione dell'energia ai fenomeni dissipativi e di trasferimento di calore considerando la struttura atomica della materia. Associa l'energia cinetica e l'energia potenziale atomica rispettivamente al calore libero e al calore latente. Pubblica nel 1874 il suo primo lavoro di Termodinamica.
Come applicazione del principio di conservazione dell'energia, postula l'origine gravitazionale dell'energia emessa dal Sole. Ottiene però un'età del Sole molto inferiore a quella ipotizzata dai geologi.
Nel 1870 diviene professore a Berlino; svolge ricerche di idrodinamica; si interessa alle teorie dell'elettricità e alla loro compatibilità con il principio di conservazione dell'energia.

B.2.7 Rudolf Julius Emmanuel Clausius (1822–1888)

Fisico e matematico tedesco, professore nelle Università di Berlino, Zurigo, Würzburg e Bonn, ha dato un contributo fondamentale alla impostazione moderna della termodinamica.

Nel 1850, in una memoria presentata all'Accademia delle Scienze di Berlino, espone i due principi della termodinamica nella forma definitiva con cui vengono tuttora presentati. Per il Primo Principio, accetta la conservazione dell'energia di Mayer, Joule e Helmholtz, ed introduce formalmente il concetto di energia interna, così da arrivare alla formula $\Delta U = Q + W$. Enuncia il Secondo Principio (enunciato di Clausius) e ridimostra il teorema di Carnot sul rendimento delle macchine termiche a partire dal nuovo principio.
Nel 1854 Clausius introduce il concetto di "valore di equivalenza di una trasformazione"; tale valore è positivo per le trasformazioni spontanee, negativo per quelle non spontanee e nullo per un ciclo reversibile di trasformazioni.
Nel 1857 Clausius contribuisce al perfezionamento della teoria cinetica dei gas, introducendo i gradi di libertà molecolari (traslazionale, rotazionale e vibrazionale) e il concetto di cammino libero medio.
Nel 1865 introduce il concetto di entropia.

B.2.8 William Thomson, lord Kelvin (1824–1907)

Nato a Belfast, studia Fisica e Matematica a Glasgow e a Cambridge, per divenire professore a Glasgow. Ha dato contributi rilevanti nei campi dell'elettricità e della termodinamica, dal punto di vista sia teorico che applicativo (nella seconda metà dell'800 si occupa attivamente del problema del cavo telegrafico transatlantico).
Nel 1847 Thomson legge il lavoro originale di Carnot e assiste ad una conferenza di Joule. È colpito dalle ipotesi di Joule, ma continua per un po' a lavorare nell'ambito della teoria del calorico seguendo la linea di Carnot-Clapeyron.
Nel 1848 introduce la temperatura termodinamica assoluta, basandosi sulla teoria di Carnot e sulla conservazione del calorico; T è definita in funzione del rendimento di una macchina termica reversibile.
Nel 1849 scrive il "Resoconto della teoria di Carnot", in cui pone in evidenza la difficiltà di conciliare i punti di vista di Joule (interconvertibilità di calore e lavoro) e di Carnot (diversa qualità del calore disponibile a temperature diverse).
Nel 1851 Thomson, nella "Teoria dinamica del calore", enuncia esplicitamente i due principi della termodinamica, attribuendoli rispettivamente a Joule e a Carnot + Clausius (1850). Il secondo principio è riformulato nella forma nota come postulato di Kelvin. Inizia una collaborazione con Joule, per lo più epistolare con Joule, che esegue esperimenti, mentre Thomson li interpreta. Particolarmente importante è la scoperta dell'effetto Joule-Thomson.
Nel 1854 Thomson propone una nuova definizione di temperatura termodinamica assoluta, basato ora sui principi della termodinamica.

B.2.9 James Clerk Maxwell (1831–1879)

Nato a Edimburgo (Scozia), studia all'Università di Edimburgo e al Trinity College di Cambridge, dove si laurea nel 1854. Dal 1856 al 1865 insegna, prima all'Università di Aberdeen, poi al King's College di Londra. Dal 1865 al 1871 si ritira nella sua tenuta di Glenlair in Scozia. Nel 1871 diviene il primo Cavendish Professor di Fisica, all'universit di Cambridge. Muore a Cambridge nel 1879.
Maxwell è principalmente noto per il fondamentale contributo dato alla sistemazione dell'elettromagnetismo. Le equazioni di Maxwell per i campi elettrico e megnatico furono presentate alla Royal Society nel 1864.
Per quanto riguarda la termodinamica, Maxwell si occupa della teria cinetica dei gas, e formula nel 1866, indipendentemente da Boltzmann,la distribuzione ora nota come Maxwell-Boltzmann.
Nel 1871 scrive un manuale di termodinamica, La teoria del calore.

B.2.10 Ludwig Boltzmann (1844–1906)

Nato a Vienna, studia Fisica all'Università di Vienna dove ottiene il dottorato nel 1866. Nel 1869 ha la cattedra di Fisica a Graz, nel 1873 ha la cattedra di Matematica a Vienna, nel 1887 diviene

rettore a Graz. Ha la cattedra di Fisica teorica a Monaco (1890), a Vienna (1893), a Lipsia (1900). Nel 1906 muore suicida a Duino (Trieste).
Boltzmann ha dato un impulso fondamentale alla teoria cinetica e alla meccanica statistica (contemporaneamente e indipendentemente da J. W. Gibbs). Tra i suoi contributi principali: l'interpretazione probabilistica del secondo principio della termodinamica, la relazione tra entropia e numero di microstati, l'equazione (di Boltzmann) che descrive la dinamica dei gas ideali.

B.2.11 Josiah Willard Gibbs (1839–1903)

Nato a New Haven (USA) nel 1839, consegue il PhD in ingegneria a Yale nel 1863. Spende poi tre anni in Europa, a Parigi, Berlino e Heidelberg. Dal 1871 alla morte nel 1903 è professore di matematica fisica all'Universià di Yale. Nonostante il relativo isolamento in cui ha lavorato, può essere considerato uno dei più eminenti scienziati di tutti i tempi.
Insieme con Maxwell e Boltzmann è uno dei fondatori della meccanica statistica: i concetti di spazio delle fasi e di insiemi microcanonico, canonico e gran canonico, da lui introdotti, hanno consentito una formulazione generale delle proprietà statistiche dei sistemi.
Nella termodinamica macroscopica, Gibbs ha introdotto il concetto di potenziale chimico, ha combinato energia ed entropia nell'equazione che porta il suo nome, con il meccanismo della trasformata di Legendre ha definito i concetti di entalpia e di energie libere. Ha introdotto la regola delle fasi e dato vigorosi contributi alla comprensione di vari fenomeni di trasporto.
Da non dimenticare i contributi di Gibbs allo sviluppo dell'analisi vettoriale e dell'ottica fisica.